PROF. FRANJO ŠANDOR

ANORGANSKA KEMIJA

$$3SO_2 + 2H_2O + 2NNO_3 = 2H_2SO_4 + 2NO$$

ANORGANSKA KEMIJA

ZA

VIŠE RAZREDE SREDNJIH UČILIŠTA.

NAPISAO

PROF. **FRANJO ŠANDOR.**

SA 103 SLIKE I JEDNOM OBOJENOM TABLOM.

UKORIČENA STOJI 4 KRUNE.

ZAGREB.
TROŠAK I NAKLADA KR. HRV.-SLAV.-DALM. ZEMALJSKE VLADE.
1912.

Ova se knjiga ne smije skuplje prodavati, nego za cijenu na prednjoj strani naznačenu.

KR. ZEMALJSKA TISKARA.

Sadržaj.

Strana

Uvod.

Pojam tvari 1
Fizikalne i kemijske pojave 1
Uzroci kemijskim pojavama 1
Afinitet 2
Mjerenje tvari 3
Sastavljanje i rastavljanje tvari . . 6
Sinteza i analiza 6
Razlika između smjese i kem. spoja . 7
Stehiometrijski zakoni 9
Određivanje težine molekula i atoma 13
Označivanje elemenata i kemijskih spojeva 15
Valencija 15
Kemijske formule i kemijske jednadžbe 16
Kemijski karakter tvari 18
Razdioba kemije 20

Nekovine.

Vodik 21
Obrtljivi procesi, kemijska ravnoteža 25
Kisik 27
Ozon 30
Kondenzacija plinova 32
Voda 34
Spojevi vode 37
Vodični superoksid 38
Ionizacija ili elektrolitična disocijacija 38
Dušik 43
Zrak ili uzduh 45
Dragi plinovi 47
Spojevi dušika 47
Ugljik 56
Spojevi ugljika 60
Gorenje 66
Loženje 67

Strana

Rasvjeta 68
Plinovi za rasvjetu 70
Fluor 72
Klor 73
Spojevi klora 74
Brom 78
Spojevi broma 79
Jod 80
Sumpor 81
Spojevi sumpora 84
Fosfor 97
Spojevi fosfora 100
Hidroliza 104
Arsen 104
Spojevi arsena 105
Antimon 109
Spojevi antimona 109
Bizmut 112
Spojevi bizmuta 113
Bor 114
Spojevi bora 115
Silicij 116
Spojevi silicija 117
Koloidi i kristaloidi 120

Kovine.

Zajednička svojstva kovina 122
Periodički sustav elemenata 125

Skupina alkalnih kovina

Litij 128
Natrij 128
Kalij 140
Alkalimetrija i acidimetrija 147
Amonij 149
Svojstva rastopina 153

Skupina zemnoalkalnih kovina

Berilij 158
Magnezij 158

	Strana
Kalcij	161
Staklo	169
Stroncij	173
Barij	174
Spektralna analiza	176
Jedinstvo materije	177
Radioaktivni elementi	179
Skupina aluminija	
Aluminij	180
Glina i glinena roba	186
Galij, Indij i Talij	191
Skupina bakra	
Bakar	193
Srebro	198
Fotografija	202
Zlato	203
Skupina cinka	
Cinak	206
Kadmij	209
Živa	210
Skupina cera	
Cirkon, cer i tor	215
Skupina kalaja	
Kalaj ili kositer	216
Olovo	219
Skupina kroma	
Krom	224
Molibden, Volfram i Uran	228
Mangan	229
Skupina željeza	
Željezo	233
Nikalj	248
Kobalt	250
Skupina platine	
Platina	251
Osmij, iridij, paladij	253
Kazalo	254

Uvod.

Kemija je grana prirodnih znanosti. Ona je *nauka o svim tvarima*, bile one prirodne ili umjetno proizvedene. Ona nas upoznaje sa specifičnim svojstvima tvari i s pojavama, koje prouzrokuju promjenu tvari.

Tvar je sve ono, što zauzima prostor i imade težinu. Zauzimaju li dijelovi neke tvari određeni prostor, to nastaju od nje po obliku prostora razni predmeti (tjelesa).

Specifična svojstva tvari čine skup svojstava, od kojih se pojedina sama zase ne mogu mijenjati; ona se ili pojave sva, ili nestane svih skupa. Veličina i oblik na pr. ne spadaju u specifična svojstva tvari.

Ispitivanje i određivanje svojstava neke tvari može biti na dva načina. Ili tvar za vrijeme ispitivanja ostaje pod konstantnim i nepromjenljivim prilikama, ili se hotice mijenjaju prilike, uz koje tvar postoji, pa se ispituje, da li i kako se njezina svojstva mijenjaju. Dok se prvim načinom ispitivanja određuje *stanje*, u kojemu se tvar nalazi, doznaje se u drugom slučaju, što se s nekom tvari dogoditi može, — kakove se *pojave* na njoj opažati mogu.

Te pojave mogu biti dvovrsne. Ili su se promijenila pojedina svojstva tvari, ali je ona sama u bitnosti ostala nepromijenjena, ili se tvar posve promijenila, pa je nastala nova tvar, ili više njih s novim osobitim (specifičnim) *svojstvima.*

Pojave prve vrste spadaju u fiziku, a *s pojavama, kod kojih se tvari trajno promijene, bavi se kemija.*

Pokusi: Grijanje platine, izdavanje svjetlosti, dok je sažarena; grijanje magnezije — spaljivanje; magnetiziranje željezne šipke i gubitak toga magnetizma grijanjem.

Kemijske pojave iz svagdanjega života jesu pretvorba željeza u rđu, vina u ocat, izgaranje ugljena, rasvjeta i t. d.

Uzroci kemijskim pojavama — afinitet.

Kemijske pojave nastaju najčešće doticajem dviju ili više tvari uz zgodne uvjete, ali se mogu izazvati i na pojedinim tvarima na pr. utjecajem svjetlosti, topline, električne struje ili koje god druge vrste energije.

Energija je svaka radnja i sve, što iz radnje nastaje i što se u radnju pretvoriti može. Sada poznate vrste energije jesu A. *mehaničke:* Energija volumena, ploha, razmaka, oblika i gibanja. B. *nemehaničke:* toplina, električna, magnetična i kemijska energija. Cjelokupna energija nekoga tijela sastoji se od slobodne i od vezane energije. Samo slobodna energija

može se pretvoriti u različite oblike radnje. Vezana energija pak djeluje na pr. kod prijelaza iz krutoga u kapljevito stanje i t. d.

Kemijske pojave mogu se lako razlikovati od fizikalnih, budući da su one označene promjenom specifičnih svojstava tvari. Uzrok je toj promjeni promjena ukupnoga sadržaja energije svih tvari, koje kod kemijske pojave sudjeluju. Tvari, koje nastaju od kemijskih promjena, posjeduju ili više ili manje kemijske energije nego li tvari, iz kojih su nastale. Kemijska energija prelazi lako u električnu energiju, a najlakše u energiju topline. Stoga se promjena u sadržaju energije kod kemijskih pojava izrazuje najčešće tako, da se pojavi toplina (eksotermijska pojava), ređe nastane slučaj, da se prima toplina, koja se pretvori u kemijsku energiju (endotermijska pojava).

Intenzitet kemijske energije ili kemijski potencijal *zove se drukčije* još i *afinitet* ili kemijska srodnost.

Afinitet se mjeri tako, da se određuje slobodna energija, t. j. maksimalna radnja, koja se kod kemijskih reakcija može dobiti.

S kemijskim pojavama bavili su se ljudi već u staro doba. Taj se rad ograničio u prvo doba na dobivanje korisnih kovina i drugih lako pristupnih proizvoda. Kod tih radnja sve su se jače isticala svojstva zlata i srebra pred svojstvima drugih kovina, pa kako se te dvije kovine u prirodi rijetko nalaze, išlo je nastojanje ljudi naskoro za tim, pretvoriti druge češće ali manje cijenjene kovine u drage kovine (transmutacija — Aristotel). Ta se transmutacija kušala valjda najprije u Egiptu, jer se već kod pisaca u 4. stoljeću iza Krista nalazi riječ *chemia*[1]) ili *chymia*.

Nekoliko stoljeća zabavili su se ljudi tim pitanjem, koje se doduše nije riješilo, ali je pospješilo razvitak kemijskoga znanja. Ti su ljudi *(alkemisti)* otkrili i istražili zbilja i mnoge važne tvari. Između njih bili su znameniti: Arapin *Geber* (8. stolj. iza Kr.), *Albertus Magnus* (13. stolj. iza Kr.) i *Basilius Valentinus* (15. stolj. iza Kr.). Budući da se onome sredstvu, koje je imalo izvršiti pretvorbu prostih kovina u drage (kamen mudraca), pripisalo i svojstvo univerzalnoga lijeka (eliksir života), to su alkemisti ispitali ljekovito djelovanje mnogih novo priređenih tvari, pa je tako nakon doba *alkemije* nadošlo doba *medicinske kemije*. Put medicinskoj kemiji utr'o je *Paracelsus* (1493—1541.), dok se *Agricola* (1490—1555) bavio *metalurgijskom* kemijom.

Do 17. vijeka smatrali su ljudi kemiju kao sredstvo za postizavanje praktičnih probitaka. Robert *Boyle* (1627—1691.) uzdigao je kemiju na samostalnu znanost, pa je upozorio, da je glavna zadaća kemije pronaći i ispitati pojave, koje se ukazuju pri sastavljanju i rastavljanju tvari i pronaći pravilnosti, po kojima se vrše kemijske pojave i promjene. *Boyle je položio temelj današnjem pojmu elementa,* zabacio je sve dosadanje nazore o prasastavinama tvari, pa je izrekao načelo, da se treba samo brinuti za one sastavne dijelove tvari, koje se zbilja dadu dobiti, a dalje se ne mogu razdijeliti u jednostavnije čestí. Te sastavne dijelove materije treba zvati elementi.

Boyle i njegovi sljedbenici bavili su se samo *kvalitativnim* istraživanjima, to jest oni su doveli tvari uz razne uvjete do međusobnoga djelovanja i ispitivali su svojstva novo dobivenih tvari, ali nijesu uzeli u obzir množine djelujućih tvari i količine proizvoda (kvantitativno ispitivanje). S toga jednostranoga ispitivanja došlo je do krivih nazora o mnogim pojavama, tako na pr. i o pojavi izgaranja.

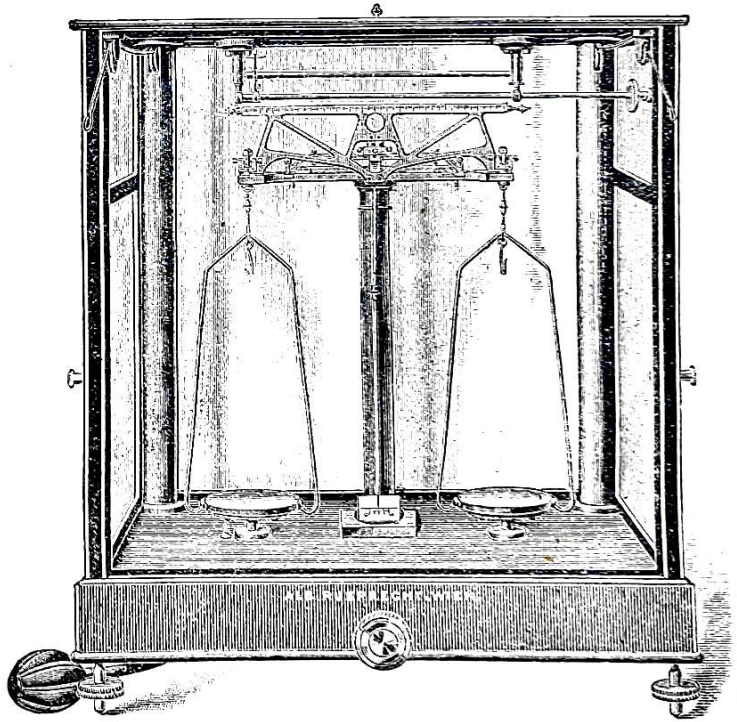
Stahl (g. 1660.—1734.) tvrdio je naime, da svaka goriva tvar sadrži izvjesnu primjesinu, koju je on nazvao „*flogiston*". Kad tijelo izgara, izlučuje se iz njega (po Stahlu) flogiston, pa je ostatak (pepeo, kovinski oksid i t. d.) drugi sastavni dio zapaljivih tvari.

Tu flogiston-teoriju priznali su među ostalima i *Pristley, Cavendish* i *Scheele,* sve dok nije *Lavoisier* (1743.—1749.) vagom u ruci oborio tu lažnu teoriju i uveo u kemiju *kvantitativnu* metodu istraživanja. Tim zapravo nastaje *doba moderne kemije.* Prva posljedica kvantitativnoga rada bila je, da se moglo odrediti, da li je kemijska promjena rastvorba ili sastavljanje tvari, a druga je posljedica bila, da su se određivale pravilnosti, po kojima se vrše kemijske promjene uopće, a spajanje elemenata napose (stehiometrija).

[1]) Riječ kemija dolazi po drugima od χυμός = sok ili kapljevina, kao oznaka za umijeće zlato i srebro prirediti umjetnim putem pomoću nekoga soka.

Mjerenje tvari.

Jedna je od najvažnijih radnja prigodom kemijskoga istraživanja određivanje količine tvarî, koje sudjeluju kod kemijskih procesa. Množina tvari određuje se ili ispoređivanjem s poznatim težinama (važe se) ili se ona



Sl. 1.

određuje po obujmu (mjeri se). Ako je težina jedinice obujma neke tvari poznata, može se izračunati težina izmjerenoga obujma. Neovisno od utjecaja temperature i pritiska ne možemo istražiti nijednu tvar. Na težinu (i s njom proporcionalnu masu) tvari ta dva faktora ne utječu, ali utječu na obujam. Obujam krutina mijenja se temperaturom neznatno, a u još manjoj

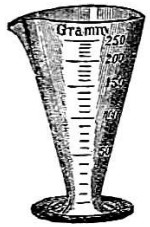
*

se mjeri on mijenja uz različiti pritisak. Znatnija je promjena obujma kapljevina utjecajem temperature, dok se njihov obujam utjecajem pritiska tek malo promijeni. Najznatnije su promjene u obujmu plinova, ako se promijeni temperatura ili pritisak, pod kojim oni stoje.

Mjerimo li kapljevine, uzet ćemo stoga obzir na temperaturu, a mjerimo li plinove, treba uvijek uz čitanje volumena odrediti temperaturu i pritisak, pod kojim plin stoji.

Za mjerenje težina služi nam vaga ili tezulja, koja je obično jednakokraka poluga. Analitička tezulja veoma je osjetljiva, tako da se njom težine mogu odrediti bar na 1 *mg* točno, a često još i točnije (Sl. 1.).

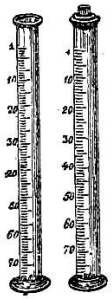
Za mjerenje obujma kapljevina služe: 1. Menzure. To su posude od stakla ili porculana određena sadržaja. (Sl. 2. i 3.). — 2. Tikvice za mjerenje. To su staklene tikvice, na



Sl. 2.

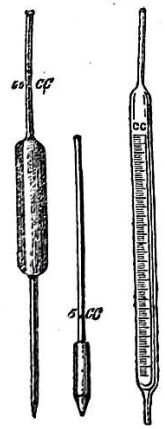
Sl. 3.

Sl. 4.

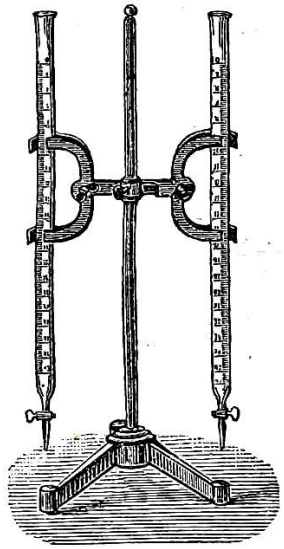


Sl. 5.

kojima je označena visina, do koje kapljevina seže u tikvici, kada zaprema obujam, koji je na tikvici označen (u *cm*³) uz određenu temperaturu (u °C) (Sl. 4.). Često se upotrebljavaju za



Sl. 6.

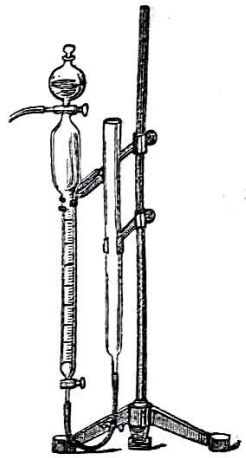


Sl. 7.

mjerenja graduirani cilindri (Sl. 5.). — 3. Pipete. To su staklene često u sredini ispupčene cijevi, na kojima je označen sadržaj kod izvjesne temperature. Upotrebljavaju se

za mjerenje manjih količina (na pr. 1, 2, 5, 10, 25, 50 *cm*³). tekućina. (Sl. 7.). — 4. Birete za kapljevine. To su staklene, obično na $^1/_{10}$ *cm*³ točno razdijeljene (iskalibrirane) cijevi promjera 1—1·5 *cm*, a sadržaja do 50 *cm*³ (katkada i više) (Sl. 7.).

Za mjerenje obujma plinova služe ponajviše plinske pipete i plinske birete (Sl. 8.).



Sl. 8.

Da se uz razni pritisak i različitu temperaturu odmjereni obujmi plinova mogu isporediti među sobom, a da se iz mjerenih volumena mogu odrediti težine onih plinova, moraju se ti volumeni svesti na jednaki pritisak i na jednaku temperaturu. Odabran je pritisak od 760$^{m}/_{m}$ žive, a temperatura od 0°C. *Volumen plina (V_0) mjeren uz pritisak (B) od 760$^{m}/_{m}$, a kod temperature 0°C zove se normalni volumen toga plina.*

Promjene volumena nekoga plina utjecajem temperature ispitali su Gay-Lussac i Dalton (1802.), te su našli, da se svi plinovi rastežu pravilno i jednako. Volumen bilo kojega plina ponaraste, (dok pritisak ostaje nepromijenjen), za svaki stupanj C za $^1/_{273}$ (α) onoga obujma, što ga je plin zapremao kod 0°C.

Zaprema li na pr. koji plin kod 0°C volumen 1

zapremat će „ 1°C „ $1 + {}^1/_{273}$
„ „ „ 2°C „ $1 + 2\ {}^1/_{273}$
„ „ „ 3°C „ $1 + 3\ {}^1/_{273}$
„ „ „ t°C „ $1 + t\ {}^1/_{273}$

Označimo li uopće volumen plina kod 0°C sa V_0, to će taj volumen kod t°C narasti na obujam $x = V_0 (1 + \alpha t)$ . . . . . I.

Promjene volumena nekoga plina utjecajem pritiska odredili su Boyle (1662.) i Mariotte. (1679.). Oni su našli, da volumeni plinova stoje u obrnutom omjeru naprama pritisku, pod kojim se nalaze. (Pretpostavlja se, da se ne promijeni temperatura.) Taj zakon glasi još i ovako: Proizvod od volumena nekoga plina i pritiska, pod kojim se on nalazi, jest konstantan.

$V.\ p = C$ . . . . . II.

Zaprema li na pr. neki plin uz pritisak od 1 atmosfere volumen od 100 *cm*³, to će uz pritisak od 2 atmosfere ta ista količina plina zapremati volumen od $100 : 2 = 50$ *cm*³, a uz pritisak od 4 atmosfere je volumen = 25 *cm*³. $100.1 = 50.2 = 25.4 = C$.

Ova dva zakona služe za izračunavanje normalnoga volumena, ako je poznat volumen (V_t) nekoga plina uz temperaturu t° i uz pritisak *b*, to jest uz one prilike, uz koje se on kod istraživanja dobiva.

Označuje li x volumen plina kod t°C i B $^{m}/_{m}$ (norm.) prit.
a Vt „ „ „ t°C i b $^{m}/_{m}$ „

to se odnosi $x : Vt = b : B$

Po jednadžbi I. je $x = Vo (1 + \alpha t)$, s toga:
$Vo (1 + \alpha t) : Vt = b : B$ i $Vo (1 + \alpha t) . B = Vt . b$ ili

$$Vo = \frac{Vt \cdot b}{B (1 + \alpha t)} \quad \text{. . . . . III.}$$

Ova formula vrijedi za mjerenje suhih plinova. Ako su plinovi vlažni, treba od pritiska (b), pod kojim plin stoji, odbiti ekspanziju (e) vodenih para kod t°C.

Normalni volumen kojega plina može se lako izračunati pomoću ove formule:

$$Vo = \frac{Vt \,.\, (b-e)}{B \,.\, (1+\alpha t)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad IV.$$

Treba samo staviti: B = 760 $^{mj}/_{m}$; t = temperatura plina u °C; b = pritisak, pod kojim se plin mjeri; Vt = volumen plina uz temperaturu t °C i pritisak b; e = ekspanzija vodenih para kod pritiska b.

Sastavljanje i rastavljanje tvari.

Kada dvije ili više tvari dolaze u neposredni doticaj, može se dogoditi dvoje: Ili one ne djeluju kemijski jedna na drugu, to jest one ostanu nepromijenjene (izmiješaju se ili se ne miješaju), ili između njih dođe do kemijskoga djelovanja. Onda njih nestane, a namjesto njih pojavljuje se jedna ili više novih tvari.

Najjednostavniji je slučaj, da se dvije tvari sastave u jednu.

Pokus: Na vagi, koja je u ravnotežju, visi magnet, koji drži željezni prašak. Ugrijemo li (na pr. zapaljenom šibicom željezni prašak, pokazat će vaga prirast na težini, dakle pristup jedne tvari željezu, spajanje te tvari sa željezom. Od tvari manje težine nastala je tvar veće težine.

Kemijsku pojavu, kod koje se sastave ili spoje dvije (ili više) *tvari u jednu novu tvar, zovemo* ***sintezom.***

Drugi je slučaj, ako se kemijskim djelovanjem jedna tvar rastavi (raspada, rastvori) u dvije ili više različitih tvari. Tu promjenu nazvat ćemo rastvorbom ili ***analizom.*** Pojedini proizvodi rastvorbe zase teže manje, nego li tvar, od koje su rastvorbom nastali. Proizvodi rastvorbe jednostavnije su tvari od one, iz koje su nastali.

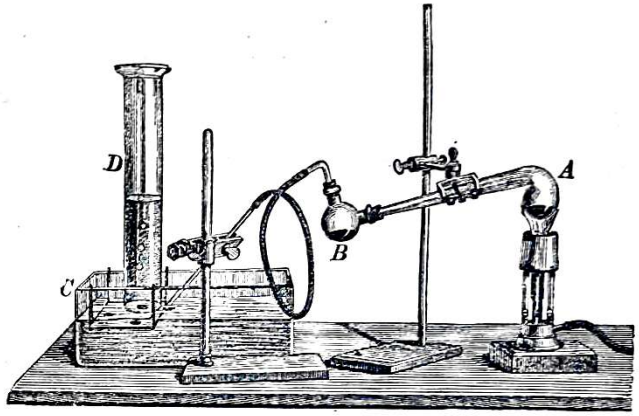
Pokus: U kušalici od teško taljiva stakla izmjerimo nešto kalijskoga klorata, pa ga žarimo. Kalijski klorat se tali, i naskoro iz njega izlaze mjehuri plina (kisika). Vagnemo li nakon ohlađivanja opet, naći ćemo, da je kruti ostatak lakši od uzetoga klorata. Kalijski klorat se raspao na dva različita dijela. (Rastvorba.) Uvodimo li u staljeni ostatak jaku električnu struju, raspast će se i on na zelenkast plin (klor) i na laku kovinu (kalij).

Rastvarajući tvari naišlo se napokon na takove, koje se dosada poznatim sredstvima nijesu nikako dalje mogle rastaviti na bar dvije različite ili nejednake tvari. Takove tvari zovemo počela ili elementi.

Pokus: Crveni živin oksid (Sl. 9.) žari se u retorti (od teško taljiva stakla), koja je spojena s predloškom (B), a ova opet s valjkom (D) u pneumatskoj zdjelici (C). Naskoro ulaze u valjak mjehuri plina (kisika), a u predlošci se pojavljuju kapljice žive. Živin oksid uspjelo je rastaviti na dvije različite tvari. Dobivena živa važe manje od uzetoga živinoga oksida, a isto i kisik. Sva nastojanja, koja idu za tim, nastaviti rastvorbu sa živom ili kisikom, ostaju bez uspjeha, jer ili uopće ne dođe do kemijske promjene, ili je ona sinteza, što se mjerenjem (vaganjem) lako dokazati može.

Sve one tvari, koje se uvijek samo pretvore u tvari veće težine, a nikada u tvari manje težine, jesu za nas elementi. Kemijske promjene, koje se s njima dogode, jesu sinteze (ili supstitucije).

Elemenat *je svaka ona tvar, koja se dosada poznatim pomagalima* (analitičkim metodama) *ne da dalje rastvoriti.* Elementi se zovu još počela ili jednostavne tvari.



Sl. 9.

Poznajemo dosada kakovih 80 elemenata. Živa i kisik jesu elementi. Živin oksid je kemijski spoj. On se sastoji od dva elementa i to od žive i od kisika. I kalijski klorat je kemijski spoj. On se sastoji od kisika, klora i kalija. Uzduh je u glavnom smjesa od 2 elementa: od dušika i od kisika. Rasvjetni plin i petrolej su smjese raznih kemijskih spojeva.

Sve se tvari dijele u dvije hrpe: u jednostavne tvari i u sastavljene tvari. U sastavljenim tvarima imade po dva ili više elemenata. One su ili smjese elemenata ili kemijski spojevi elemenata ili smjese kemijskih spojeva.

Razlika između smjese i kemijskoga spoja.

Stavimo li dvije ili više različitih tvari u što bliži doticaj, ostat će svojstva svake pojedine tvari nepromijenjena, ili će od njih postati jedna ili više novih tvari. U prvom slučaju nastala je od tih tvari smjesa, u drugom slučaju nastao je kemijski spoj (ili više njih).

Pokus: 1. U tarionici pomiješamo 4 *g* sumpornoga praška sa 7 *g* željeznoga praška. U toj smjesi mogu se povećalom razabrati žute čestice sumpora i sive čestice željeza. S pomoću magneta može se iz te smjese vaditi željezo, a s pomoću sumpornoga ugljika sumpor. Ugrijemo li tu smjesu, sva će se sažariti i pretvoriti u sivocrnu masu, u kojoj ni sitnozorom više ne možemo raspoznati pojedine elemente, niti ih možemo rastaviti magnetom ili rastapalom. Željezo i sumpor ujedinili su se u kemijski spoj, koji se zove željezni sulfid.

2. Barut prelijemo toplom vodom, promiješamo i precijedimo. Ostatak na cjedilu sušimo i prelijemo sa sumpornim ugljikom, te mućkamo i opet precijedimo. Na cjedilu ostane crna tvar — ugljen. Ishlapljivanjem drugoga filtrata zaostaje sumpor, a isparivanjem prvoga filtrata zaostaje salitra.

3. U tarionici miješamo 5 *g* žive sa 3 *g* joda i kvasimo smjesu neprestano s alkoholom, da ne bi eksplodirala za miješanja. Nestat će žive i joda, a namjesto njih pojavit će se žućkastozelen prašak (Merkurojodid). Uzmemo li više od 5 g. žive na onu količinu joda, ostat će ono žive nespojeno, što je više od 5 g.

Kemijski spoj razlikuje se od smjese ovim bitnim znakovima:

1. Kemijski se spoj razlikuje u mnogim i bitnim (specifičnim) svojstvima od elemenata, koji su njegove sastavine. U smjesi su sačuvana bitna svojstva pojedinih sastavina.

2. U kemijskim spojevima nalaze se elementi u točno određenim i nepromjenljivim uteznim (ili volumnim) omjerima; smjesa ne mora biti nepromjenljiva sastava.

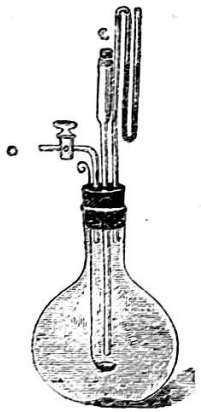
3. Sastavine smjese mogu se često mekaničkim putem jedna od druge odlučiti (na pr. rešetanjem, povećalom, magnetom, muljenjem, rastapanjem, destilacijom itd.). Kemijski se spoj ne može mekaničkim putem rastaviti u svoje sastavine.

Stehiometrija.

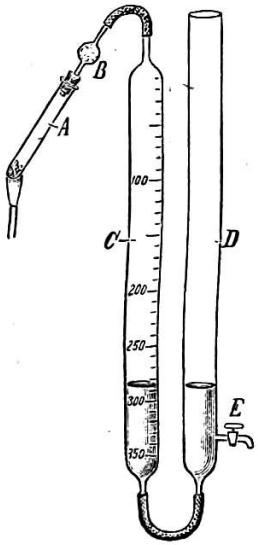
***Stehiometrija** je nauka o pravilnostima, po kojima se vrše kemijske pojave.*

Motrenjem kemijskih promjena po kvantitetu pronašli su se ovi zakoni:

I. Zakon o uščuvanju količine tvari: Zbroj težina svih tvari, koje ulaze u kemijski proces, jednak je zbroju težina proizvoda.



Sl. 10.



Sl. 11.

Pokus. 1. U staklenu tikvicu (Sl. 10.), koja se može začepiti, stavimo na žlicu komadić fosfora i izravnamo tikvicu na vagi. Fosfor upalimo ili grijanjem željezne šipke, na kojoj je pričvršćena zdjelica za fosfor ili bacimo kroz cijev (c) komadić ugrijane tanke žice. Fosfor se upali, nestaje, a namjesto njega nastaje bijeli dim (koji se u vodi topi). Ravnotežje se za čitave pojave ne mijenja. Namjesti li se na tikvici manometar od žive i odvodna cijev (o), to manometar nakon izgaranja fosfora konstatira, da je u tikvici manji pritisak [nestalo je u tikvici nešto od onoga plina (uzduha), koji je bio u njoj, a s njim zajedno i fosfora]. Otvorimo li sada odvodnu cijev (o), to ulazi, da se čuje, zrak u tikvicu. Manometar se time opet izravna, ali je poremećeno ravnotežje; onaj krak vage, na kojem tikvica visi, naginje se.

Pokus 2. (Sl. 11.). U kušalici (od teško taljiva stakla), koja je spojena s plinskom biretom, žari se 1 g. kalijskoga klorata. U biretu prelazi 296 cm^3 kisika (755 $^m/_m$ 16° C), a u kušalici zaostaje 0·608 *g* ostatka (kalijskoga klorida). Budući da 1 cm^3 kisika važe 1·429 *mg*; to 296 cm^3 kisika, (koji zapremaju kod 0° i 760 $^m/_m$ volumen od 272·9 cm^3) teže 0·392 *g*.

$$0{\cdot}608 + 0{\cdot}392 = 1.$$

Iz tih i mnogih drugih pokusa slijedi:

Težina svakoga kemijskoga spoja jednaka je zbroju težina njegovih sastavina. Sastavine, na koje se kemijski spoj raspada, važu skupa isto toliko, koliko je vagao onaj spoj, koji je bio od njih sastavljen. Ovaj se zakon zove još i **zakon o uščuvanju težine i mase.**

II. Zakon o konstantnim uteznim omjerima. (Proust: Konstantne proporcije). Daljnje se pravilnosti pri kemijskim pojavama ukazuju, ako pazimo na to, koji je odnošaj između težina onih tvari, što se sastave u nove tvari.

Pokus: U teško taljivoj cijevi, koja je u sredini ispupčena u kuglu, odvagnemo 6·3 *g* bakarnoga praška, pa ga žarimo u struji kisika. Od crvenoga bakra nastaje crni spoj s kisikom. Odredimo li težinu toga spoja, naći ćemo, da važe 7·9 *g*. Uzmemo li drugi put 10 *g* bakra, pa žarimo li ga ma kako dugo u struji kisika, ne će se tvoriti nikako više nego 12·54 *g* bakarnog oksida, a sav će višak kisika izlaziti iz cijevi. 6·3 *g* bakra dalo je 7·9 *g* bakarnoga oksida, a 10 *g* bakra dalo je 12·54 *g* oksida. Omjer 6·3 : 7·9 jednak je omjeru 10 : 12·54. Uzima li se za pokus manja količina kisika, nego to zahtijeva gornji omjer, zaostat će nešto bakra. Određena množina bakra daje uvijek istu množinu bakarnoga oksida.

Iz toga slijedi sasvim općenito: *Utezne količine tvari, koje se kemijskim djelovanjem promijene i utezne količine novih tvari, koje su nastale od toga djelovanja, stoje među sobom u određenom nepromjenljivom omjeru.*

Bakar se u gornjem slučaju spojio uvijek po istom nepromjenljivom uteznom omjeru (6·3 : 1·6 ili 10 : 2·54) sa kisikom.

Mnogim su točnim pokusima određene s jedne strane spojne težine, to jest omjeri između težina elemenata, po kojima se oni sastave u kemijske spojeve, a da ti omjeri postanu pregledniji, određeno je opet s druge strane, koje utezne količine drugih elemenata odgovaraju određenoj uteznoj količini jednoga odabranoga elementa. Dalton je odabrao vodik[1]) i odredio, koje se težine drugih elemenata spoje ili u spoju zamjenjuju s jednim gramom vodika. Tako dobiveni omjerni brojevi zovu se ekvivalentne težine elemenata.

Elementi se međusobno spoje u kemijske spojeve i zamjenjuju se u njima samo po svojim ekvivalentnim težinama.

Iz toga slijedi, da nema kemijskih spojeva, koji bi postali spajanjem elemenata u samovoljnim omjerima. Tim se kemijski spojevi oštro razlikuju od smjesâ.

Ako se međusobno spoje dva elementa ili više njih u kemijski spoj, spojit će se uvijek samo u točno određenom i nepromjenljivom uteznom omjeru.

Pokus: U staklenoj cijevi ostalo je od prijašnjega pokusa 7·9 *g* bakarnoga oksida. U tu cijev vodimo suhi vodik, pa spojimo drugi njezin kraj s odvagnutom cijevi, koja je puna kalcijskoga klorida, onda žarimo bakarni oksid (u struji vodika). Nakon kratkoga vremena pretvorit će se crni bakarni oksid u crveni bakar, a na hladnijim mjestima cijevi hvataju se kapljice vode, koju slabim grijanjem vodimo do kalcijskoga klorida, da je privlači. Nakon toga vagnemo cijev s bakrom i onu s kalcijskim kloridom.

---

[1]) Kasnije odabran je kisik onim elementom.

Nalazimo, da bakar važe opet 6·3 *g*, a da je cijev s klorkalcijem teža za 1·8 *g* vode. Ta je voda nastala od kisika iz bakarnoga oksida (7·9 *g*. — 6·3 *g* = 1·6 *g*) i vodika, koji je prošao kroz cijev. Od toga se spojilo u vodu (1·8 *g* — 1·6 *g*) 0·2 *g*. Omjer težina, po kojima se kisik spaja s vodikom jest 1·6 : 0·2 ili 16 : 2 ili 8 : 1. *Ako je ekvivalentna težina vodika 1, onda je ekvivalentna težina kisika 8.* Želimo li sada omjer između bakra i kisika svesti na istu jedinicu, to treba samo pomoću razmjera 6·3 : 1·6 = x : 8 odrediti, koja se množina bakra spaja sa 8 *g* kisika. x = 31·5. *Ekvivalentna je težina bakra 31·5.*

III. Zakon o višekratnim omjerima (Dalton). Posebni slučaj nastane, ako se kemijski spoj spaja s takovim elementom, koji se već u njem nalazi. Budući da i za ovaj slučaj mora vrijediti zakon o konstantnim uteznim težinama, to se taj spoj može jedino opet sastaviti sa spojnom težinom toga elementa.

Primjeri: Sumpor i kisik spajaju se u sumporni dioksid i to u omjeru 8 : 8; a sumporni dioksid spaja se s kisikom u sumporni trioksid u omjeru 32 : 8.

Zakon o višekratnim omjerima izrazuje se obično ovako: *Elementi se spajaju međusobno ili po spojnim težinama ili po višekratnicima njihovih spojnih težina.*

Vodik se spaja s kisikom u vodu u omjeru 1 : 8 a u vodični superoksid po omjeru 1 : 16.

Dušik se spaja s kisikom po težini u ovim omjerima:

14 dijela dušika sa 8 = 1 · 8 dijelova kisika
14 „ „ „ 16 = 2 · 8 „ „
14 „ „ „ 24 = 3 · 8 „ „
14 „ „ „ 32 = 4 · 8 „ „
14 „ „ „ 40 = 5 · 8 „ „

Ako *A* označuje spojnu težinu jednoga elementa, a *B* spojnu težinu drugoga elementa, a ovi elementi stvaraju različite spojeve, bit će prema tome *m A* + *n B* općeni izraz za sve spojeve, koji nastati mogu (*m* i *n* u tom su slučaju cijeli brojevi).

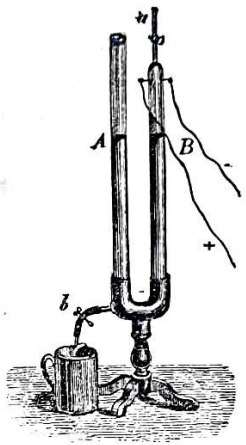
IV. Zakon o određenim omjerima obujma pri kemijskom djelovanju plinova.

Dosada smo ispitali pravilnosti po težini, koje se pojavljuju pri spajanju elemenata i pri kemijskom djelovanju uopće. Množina nekoga plina može se najlakše odrediti po volumenu, pa treba ispitati, da li pri spajanju plinovitih elemenata postoje pravilnosti i u volumnim omjerima.

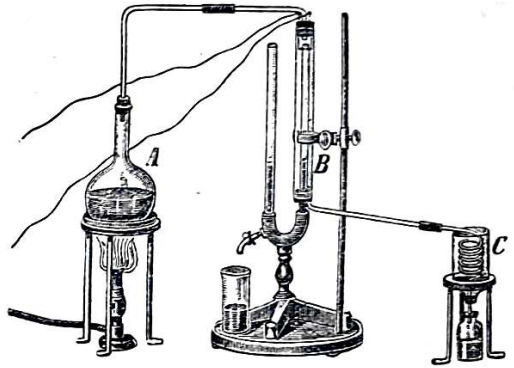
Pokus: Plinsku biretu, u koju su zataljene Pt žice s uškama (eudiometar sl. 12.), punimo živom i puštamo na gornji čep 10 *cm*³ vodika i 10 *cm*³ kisika u kalibriranu cijev. Sa strane za to vrijeme polagano iskapa živa, koju nadomještaju plinovi. (Volumeni se odrede svaki put tek onda, kada je živa u oba kraka jednako visoka). Kada smo odredili volumen smjese, umanjimo pritisak tim, da na donji pipac otpustimo još kojih 5 cm. žive, onda puštamo da skoči elektr. iskra (s pomoćju induktorija) kroz smjesu. Nakon eksplozije nalijemo toliko žive, da ona u oba kraka stoji opet jednako visoko. Nalazimo, da je zaostalo 5 cm³ plina, a ispitamo li taj plin treščicom, koja tinja, naći ćemo, da je kisik.

Pokus ponovimo sa 10 *cm*³ vodika i 5 *cm*³ kisika. Nakon udara elek. iskre, koja je prouzročila spajanje tih elemenata, nestalo je plina, (jer je proizvod voda — a ta je kod ob. temp. kapljevita), a živa je time ispunila čitavu kalibrovanu cijev. Za treći pokus uzimamo 15 *cm*³ vodika i 5 *cm*³ kisika. Opet je zaostalo 5 *cm*³ plina, a to je ovaj puta vodik. *Vodik i kisik spoje se samo u točno određenom obujmenom omjeru, a taj je 2 : 1.*

Sada treba još ispitati, u kojem je omjeru zbroj volumena plinova, koji međusobno djeluju (vodik + kisik) naprama volumenu proizvoda. U tu svrhu opkolimo graduiranu cijev eudiometra plaštom (Sl. 13.), u koji vodimo pare kapljevine[1]), koja imade vrelište iznad



Sl. 12.



Sl. 13.

100° tako, da i nastala voda ostaje plinovita. U kalibriranu cijev pustili smo prije toga nekoliko *cm*³ praskavca, pa kad volumen smjese ostane konstantan (na pr. 18 *cm*³), mjeri se on i izvrši spajanje u vodene pare pomoću el. iskre. Izravna li se nakon toga stanje žive u oba kraka, nalazimo, da vodene pare zapremaju obujam od 12 *cm*³. Iz toga slijedi omjer 18 : 12 ili 3 : 2.

Ispitamo li na taj način odnošaje pri kemijskom djelovanju ostalih plinova, možemo izreći napokon ovaj zakon:

Plinoviti elementi spajaju se nesamo po točno određenim uteznim omjerima, nego i po točno određenim volumnim omjerima. Ako je nastali spoj plinast, to njegov obujam stoji u vrlo jednostavnom omjeru napram zbroju obujmova sastavina.

1 obujam vodika i 1 obujam klora daju 2 obujma klorovodika.
2 obujma „ i 1 „ kisika „ 2 „ vodene pare.
3 „ „ i 1 „ dušika „ 2 „ amonijaka.

Nastaje dalje pitanje, koji odnošaj postoji između spojnih težina plinova i onih volumena, po kojima se plinoviti elementi sastave u kemijske spojeve.

Pokus: Vagnemo 1 *l* vodika i odredimo norm. obujam 1 *g* vodika.
1000 *cm*³ vodika = 0.009 *g*; 1 *g* vodika zaprema 11·2 *l*.

Vagnemo li sada litru kisika i odredimo isto tako norm. obujam 1 *g* kisika. 1000 *cm*³ kisika = 1.429 *g*; 8 *g* kisika zaprema 5·6 *l* (a 2 . 8 = 16 *g* kisika zaprema 11·2 *l*.

Litra klora važe 3·16 *g*; 35·5 *g* klora zaprema 11·2 *l*.

Iz toga neposredno izlazi, da će se spojiti 2 teška dijela (2 obujma) vodika sa 16 t. dijelova (1 obujmom) kisika, a jedan teški dio vodika sa 35·5 teških dijelova klora t. j. po jednakim obujmima.

[1]) Može se uzeti amilni alkohol.

Konstantni obujmeni omjeri plinova stoje u vrlo jednostavnom odnošaju s konstantnim uteznim omjerima. Obujmi, što ih zapremaju spojne težine plinovitih elemenata, ili su jednaki ili stoje u veoma jednostavnom omjeru.

Teorija o atomima. Stehiometrijski su se zakoni postavili na temelju iskustva, oni su izraz činjenica. Ljudski je um nastojao, da nađe tumačenje za te čudnovate pravilnosti. To je uspjelo Daltonu g. 1803. njegovim pretpostavkama o atomima i o postanku kemijskih spojeva. Već je grčki filozof Leukip (500 g. prije Krista) izrekao mnijenje, da tvari ne ispunjavaju prostor kao neprekinute cjeline, nego da se sastoje od veoma malih čestica, koje se neposredno ne dotiču. Epikur (345.—274. g. pr. Kr.) razvijao je to mišljenje dalje i nazvao te čestice atomi, t. j. dalje nerazdjelive čestice. Uporaba nauke o atomima bila je do Daltona uvijek samo kvalitativna. Njega ide zasluga, da ju je upotrebljavao za kvantitativne zaključke. Prvi je zaključak Daltonov, da atomi jedne te iste tvari moraju biti između sebe posve jednaki. Atomi kisika svi su iste veličine a po tom i jednake težine; atomi vodika ne moraju biti isto tako veliki, kano atomi kisika, niti tako teški, ali su svi atomi vodika opet jednako veliki, dakle su i oni jednako teški. Zatim je Dalton tumačio postanak kemijskih spojeva. Kemijski spojevi nastaju tako, da se atomi elemenata slože po određenom broju i na određeni način. Svaka sastavljena tvar sadrži atome svojih elemenata u određenom poretku.

Na temelju tih predstava mogu se tumačiti pravilnosti pri spajanju elemenata (po težini). Budući da se samo cijeli broj atoma pojedinih elemenata može složiti u kemijski spoj, to se omjeri težina pojedinih elemenata u nekom spoju mogu izraziti proizvodima iz broja atoma svakoga elementa i težine tih atoma. Spajanje elemenata nastaje drugim riječima po njihovim atomnim težinama ili po višekratnicima istih.

Međutim je Avogadro tumačio jednoliko ponašanje plinova naprama pritisku i jednako ponašanje pod utjecajem temperature ovom teorijom (g.1811.): *U jednakim obujmima svih plinova imade uz jednaki pritisak i jednaku temperaturu jednako mnogo najmanjih čestica.*

Poradi toga tumačenja trebalo je proširiti i nadopuniti Daltonovu teoriju, jer nije mogla tumačiti sve činjenice pri spajanju elemenata.

Primjer: 1 obujam (litra) vodika spaja se s jednim obujmom (litrom) klora u 2 obujma (2 litre) klornoga vodika. Po Avogadru imade u 1 obujmu (litri) vodika isto toliko (x) malih čestica, koliko u 1 jednom obujmu (litri) klora. (Po Daltonu bi to bili atomi.) Nastale su 2 litre klornoga vodika. Malih čestica klornoga vodika imade onda 2 puta toliko (2 x), koliko čestica vodika ili klora. Svaka od tih (2 x) čestica klornoga vodika sadrži česticu klora i česticu vodika, dakle bi bilo u proizvodu dva puta toliko čestica i klora i vodika negoli je uzeto. To nije moguće. Najjednostavniji je izlaz tumačenje, da su se one izvorne čestice, iz kojih se sastoji vodik i klor, rastavile na dvije čestice, pa da su se one manje čestice sastavile u klorni vodik.

Treba dakle da razlikujemo dvije vrste malih čestica: **molekule** i **atome.**

Atoma može biti samo kod elemenata. Od kemijskih spojeva nema atoma. *Atomi elemenata sami zase obično ne postoje, oni se sastave u grupe ili s atomima iste vrste, pa tako grade molekule elemenata ili se sastave s atomima drugih elemenata; tako nastaju molekuli kemijskih spojeva.*

Avogadrov teorem prema tomu glasi: *U jednakim obujmima raznih plinova imade uz isti pritisak i istu temperaturu jednaki broj molekula.*

Određivanje težine molekula i atoma.

Na temelju Avogadrova teorema može se jednostavno tumačiti savez između gustine nekoga plina i njegove molekularne težine. Gustina nekoga plina je onaj broj, koji kazuje, koliko je puta određeni volumen toga plina teži od jednakoga volumena vodika. Po Avogadrovoj teoriji moraju gustine plinova stajati u istom omjeru kano i njihove molekularne težine.

Čim je poznata molekularna težina jednoga plina, mogu se mol. težine svih ostalih plinova odrediti pomoću njihove gustine para. Uzima se, da molekul vodika sastoji od 2 atoma; težina njegova molekula je 2, ako je njegova atomna težina jednaka 1. Molekularna težina kojega drugog plina jednaka je dvostrukoj njegovoj gustini, (koja se odnosi na vodik kao jedinicu).

Molekularne težine su omjerni brojevi, kano i spojne težine. *Molekularna težina je ona težina, koja nekom molekulu pripada, ako odredimo, da je molekularna težina vodika 2.*

Ako je tvar plinovita, ili ako se dade pretvoriti u plin, lako je odrediti molekularnu težinu; ali imade i metoda, po kojima se određuje mol. težina kapljevina i krutina *(organska kemija).*

S pomoću molekularnih težina mogu se odrediti i atomne težine elemenata.

Apsolutna se težina atoma ne određuje. *Atomne su težine omjerni brojevi. Oni kažu, koliko su teži atomi drugih elemenata od atoma vodika, kome je isprva težina postavljena za jedinicu.*[1])

Primjer: Određivanje atomne težine kisika. Našli smo, da se vodik spaja s kisikom u uteznom omjeru 1 : 8, pa bismo mogli odrediti da je atomna težina kisika 8.

Molekularna težina vode bila bi onda $8+1=9$. Odredi li se mol. težina vode pomoću gustine njezinih para, to ona iznosi 18; u 18 t. dij. vode imade 2 teška dijela vodika i 16 teških dijelova kisika. Sastavimo li vodu iz vodika i kisika po obujmu, to doznajemo, da se 2 obujma vodika spoje s jednim obujmom kisika ili dva atoma vodika s jednim atomom kisika.

Prema tome je atomna težina kisika = 16.

---

[1]) Pokazalo se kasnije, da omjer između vodika i kisika nije točno 2 : 16. Da se ne bi morale sve atomne težine drugih elemenata korigirati, postavljena je u novije doba za uspoređivanje atomna težina kisika = 16. Onda treba samo promijeniti atomnu težinu vodika: H = 1·008.

S pomoću atomne težine kisika mogu se opet odrediti atomne težine drugih elemenata. Imade li od kojega elementa više spojeva, kojima se mol. težine mogu odrediti, točno ćemo te spojeve analizirati i odrediti njihove spojne težine. Najmanju težinu, u kojoj se dotični elemenat nalazi u jednom od tih spojeva, uzet ćemo za atomnu težinu.

Ta se metoda može upotrebljavati samo onda, ako dotični elemenat tvori spojeve, kojima se može odrediti molekularna težina. Ali i za takav slučaj još uvijek ostaje prigovor, da je moguće upravo u onom spoju, kojemu se ne može odrediti mol. težina, samo 1 atom onoga elementa. Stoga su potrebne još i druge metode za određivanje atomne težine.

Dvije su metode, koje su neovisne o molekularnoj težini. One se osnivaju na porabi Dulong-Petitova zakona i na izomorfizmu. *Po Dulong-Petitovu zakonu*, koji je iskustvom stečen, *jesu atomne topline svih krutih elemenata gotovo jednake. Atomna* pak *toplina je proizvod od atomne težine sa specifičnom toplinom*[1]) (u krutom stanju).

Taj proizvod iznosi 6·4 (5·0—6·9). $A_t \cdot T_{sp} = 6{\cdot}4$. Iz toga slijedi: $A_t = 6{\cdot}4 : T_{sp}$, to jest *atomnu težinu kojega elementa približno dobijemo, ako broj 6·4 podijelimo s njegovom specifičnom toplinom.*

Po Mitscherlichu (g. 1819.) otkriven zakon o izomorfizmu zgodan je za kontrolu atomnih težina, koje su se našle drugim načinom. Taj zakon glasi: „*Tvari analogne kemijske konstitucije lede se u jednakim lečanim oblicima*“. U izomorfnim spojevima mogu se elementi zamijeniti u omjeru njihovih atomnih težina.

Znakovi izomorfizma jesu:

1. Jednaki lečani oblik;
2. Sposobnost stvaranja mješovitih ledaca;
3. Sposobnost prerastenja; t. j. ledac jednoga spoja raste u rastopini drugoga spoja dalje, jer tada drugi spoj rastenje nastavlja.

Označivanje elemenata i kemijskih spojeva.

Već u najstarije doba kemije vladao je običaj, označiti elemente posebnim znakovima (kraticama); osobito su kovine označili znakovima (simbolima), kojima su se inače označivali planeti. Ti su simboli isprva imali samo kvalitativni značaj. Kako je kasnije postao latinski jezik književnim jezikom, dobili su elementi latinska (ili grčka) imena. Dalton je odredio, da simbol elementa imade ujedno značiti i određenu količinu t. j. jedan atom, ali su njegovi znakovi bili samovoljni, pa su se teško pamtili.

Sadašnji način označivanja elemenata uveo je švedski kemičar *Berzelius. Elementi se označuju početnim slovima njihova latinskog ili grčkog imena.* Počinje li se više elemenata istim početnim slovom, dodaje se još koje karakteristično slovo iz njegova imena. Takova oznaka zove se simbol. On ne označuje samo kvalitativno neki elemenat, već ujedno i množinu, to jest *jedan atom* onoga elementa sa svojom atomnom težinom.

[1]) Onu količinu topline (u kalorijama), koja je nužna, da se ugrije 1 g. koje tvari od 0^0 na 1^0 C, zovemo njegovom specifičnom toplinom.

Simboli i internacionalne težine atoma.[1])

Simbol	Elemenat	Težina	Simbol	Elemenat	Težina
Ag	Srebro (Argentum)	107·88	N	Dušik (Nitrogen) .	14·01
Al	Aluminij . . .	27·1	Na	Natrij	23·00
Ar	Argon	39·88	Nb	Niobij	93·5
As	Arsen	74·96	Nd	Neodim	144·3
Au	Zlato (Aurum) . .	197·2	Ne	Neon	20·2
B	Bor	11.0	Ni	Nikalj	58·68
Ba	Barij	137·37	O	Kisik (Oxygen) .	16·000
Be	Berilij	9·1	Os	Osmij	190·9
Bi	Bismut	208·0	P	Fosfor	31·04
Br	Brom	79·92	Pb	Olovo (Plumbum)	207·10
C	Ugljik (Carbonium)	12·00	Pd	Paladij	106·7
Ca	Kalcij	40·09	Pr	Praseodim . . .	140·6
Cd	Kadmij	112·40	Pt	Platina	195·2
Ce	Cerij	140·25	Ra	Radij	226·4
Cl	Klor	35·46	Rb	Rubidij	85·45
Co	Kobalt	58·97	Rh	Rodij	102·9
Cr	Krom	52·0	Ru	Rutenij	101·7
Cs	Cezij	132·81	S	Sumpor	32·07
Cu	Bakar (Cuprum) .	63·57	Sb	Antimon . . .	120·2
Dy	Disprozij . . .	162·5	Sc	Skandij	44·1
Er	Erbij	167·4	Se	Selen	79·2
Eu	Europij	152·0	Si	Silicij	28·3
F	Fluor	19·0	Sm	Samarij	150·4
Fe	Željezo (Ferrum) .	55·85	Sn	Kositer (Stannum)	119·0
Ga	Galij	69·9	Sr	Stroncij	87·63
Gd	Gadolinij . . .	157·3	Ta	Tantal	181·0
Ge	Germanij . . .	72·5	Tb	Terbij	159·2
H	Vodik (Hydrogen)	1·008	Te	Telur	127·5
He	Helij	3·99	Th	Tor	232·4
Hg	Živa (Hydrargyrij)	200·0	Ti	Titan	48·1
In	Indij	114·8	Tl	Talij	204·0
Ir	Iridij	193·1	Tu	Tulij	168·5
J	Jod	126·92	U	Uran	238·5
K	Kalij	39·10	V	Vanadij	51·06
Kr	Kripton	82·9	W	Volfram	184·0
La	Lantan	139·0	X	Ksenon	130·2
Li	Litij	6·94	Y	Itrij	89·0
Lu	Lutecij	174·0	Yb	Iterbij	172·0
Mg	Magnezij . . .	24·32	Zn	Tutija (Zincum) .	65·37
Mn	Mangan	54·93	Zr	Cirkonij	90·6
Mo	Molibden . . .	96·0			

Valencija.

Neki elementi pokazuju sposobnost, da se jedan njihov atom može spojiti s jednim atomom kojega drugog elementa. Halogeni elementi na pr. mogu se s vodikom sastaviti samo u spojeve tipa HX (X = Cl, Br, J ili F).

[1]) Za godinu 1911.

Drugi elementi, kano kisik i sumpor, mogu s jednim svojim atomom vezati dva atoma kojega drugog elementa (na pr. H_2O i H_2S) i t. d.

Sposobnost atoma kojega elementa, da se može spojiti s određenim brojem atoma kojega drugoga elementa, zove se ***valencija.***

Uzima li se vodik kao osnova za određivanje valencije elemenata, onda će biti:

jednovalentni svi oni elementi, od kojih se jedan atom spaja ili u spoju zamjenjuje s jednim atomom vodika; na pr. klor, brom, kalij, natrij;

dvovalentni svi oni elementi, od kojih se jedan atom spaja ili zamjenjuje sa 2 atoma vodika; na pr. kisik, sumpor, kalcij i t. d.

Imade tro- do sedmerovalentnih elemenata.

Elementi jednake valencije zovu se ***ekvivalentni.***

Valencija se elemenata grafički označuje potezima, a može se označiti i drukčije. H—, Cl—, O=, S=, znači jednovalentni vodik i klor; dvovalentni kisik i sumpor.

Pojam valencije uveli su u kemiju Williamson g. 1851. i Frankland g. 1853. Odling je označio valenciju elemenata grafički.

Jednostrano ispitivanje elemenata o sposobnosti njihova spajanja s vodikom dovelo je do toga, da se valencija smatrala svojstvom, koje pripada elementima samim.

S toga je Kekulé postavio nauku o nepromjenljivoj ili konstantnoj valenciji elemenata.

Ispitivanjem kemijskih spojeva naći ćemo naskoro, da valencija elemenata nije konstantna. Već uz utjecaj više temperature ona se mijenja (pada) a isto tako se mijenja i pod utjecajem pritiska. U različitim spojevima mogu jedni te isti elementi pokazati različitu valenciju, to jest: Valencija nije svojstvo samih atoma pojedinoga elementa, nego je ovisna o (svim) atomima drugih elemenata dotičnoga kemijskog spoja.

Primjeri: H_2S, SO_2, SO_3; FeO, Fe_2O_3; $MnCl_2$, $MnCl_4$; MnO, MnO_2, MnO_3. Treba dakle točnosti radi kazati: sumpor je naprama vodiku dvovalentan, a naprama kisiku četvero i šesterovalentan; dušik je u amonijaku trovalentan (NH_3), dok je u kloramoniju petero-valentan (NH_4Cl) itd.

Često se opaža, da elementi u mnogim važnim spojevima imaju jednaku valenciju, koja se onda označuje naprosto valencijom tih elemenata.

Kemijske formule i kemijske jednadžbe. *Kemijske su formule grafički izrazi za sastav molekula.* Molekuli su dvovrsni, ili su molekuli elemenata ili su molekuli kemijskih spojeva. Molekuli elemenata sastoje se od atoma istoga elementa, molekuli kemijskih spojeva sastoje se od atoma različitih elemenata. Kemijska formula sastoji se od simbola pojedinih elemenata uz oznaku, koliko je atoma svakoga pojedinog elementa u molekulu spoja.

Kemijska je formula za vodik H_2, za ozon je O_3, a za fosfor je P_4.

Kemijska formula kuhinjske soli je NaCl, sumpornoga vodika je H_2S, a kemijska formula sumporne kiseline je H_2SO_4.

5 H_2SO_4 znači 5 molekula sumporne kiseline.

Takove kemijske formule zovemo empirijskima. *Empirijska je formula izraz kvalitativnoga i kvantitativnog sastava molekula kojega kemijskog spoja.*

Poznajemo li kemijsku formulu kojega spoja, možemo lako doznati (relativnu) težinu molekula ili molekularnu težinu njegovu zbrajanjem težina svih atoma u molekulu.

Na pr. molekularna težina sumporne kiseline = 98, jer je:

$$\begin{aligned} H_2 &= 2.1 = 2 \\ S &= 32.1 = 32 \\ O_4 &= 16.4 = 64 \\ \hline H_2SO_4 &= 98 \end{aligned}$$

Želimo li u kemijskoj formuli prikazati osim kvalitativnoga i kvantitativnog sastava molekula još i *naše mišljenje o načinu, kako su međusobno vezani pojedini atomi unutar molekula, upotrijebit ćemo konstitujne ili razriješene formule.*

Primjer: $\begin{matrix} & H \\ & / \\ N & - H \\ & \backslash \\ & H \end{matrix} = NH_3$, $O=\overset{=O}{\underset{-OH}{N}} = HNO_3$, $S\overset{-H}{\underset{-H}{}} = H_2S$,

$$O=S=O = SO_2, \quad O\gtrless S \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix} = H_2SO_4.$$

U kemijskim jednadžbama izrazujemo tok kemijskih pojava ili procesa atomnim znakovima, odnosno kemijskim formulama.

Znakove za one tvari, koje pristupe reakciji (međusobnom djelovanju), bilježimo na lijevoj strani; proizvode reakcije (djelovanja) bilježimo nadesno znaka jednakosti.

Na pr.
$$S + O_2 = SO_2.$$
$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Kemijske jednadžbe čitaju se ovako:

1 atom sumpora spaja se sa 2 atoma kisika u 1 molekul sumpornoga dioksida, ili 32 utezna dijela sumpora spoje se sa 32 ut. dijela kisika u 64 ut. dijela sumpornoga dioksida.

Djeluje li sumporna kiselina na natrijski nitrat, nastat će dušična kiselina i natrijski hidrosulfat. Jedan molekul ili 98 ut. dijelova sumporne kiseline daje 1 mol. ili 63 ut. dijela dušične kiseline.

Kalcijski karbonat raspada se na ugljični dioksid i na kalcijski oksid.

100 kg. kalcijskoga karbonata (vapnenca) daje 56 kg. kalcijskoga oksida (živoga vapna).

Želimo li označiti, da kemijski proces može teći i obrnutim smjerom, to ćemo namjesto znaka jednakosti staviti znakove smjerova. Na pr.:

$$Ba\ O + O \rightleftharpoons Ba\ O_2.$$

Ove kemijske jednadžbe ne kazuju ništa o promjeni u sadržaju ukupne energije. Točnija jednadžba za izgaranje sumpora glasit će stoga $S + O_2 = SO_2 + 69{\cdot}3$ *kal.* To znači, da se kod spaljivanja od 32 *g* sumpora stvara 64 *g* sumpornoga dioksida i 69·3 kalorija.[1])

[1]) Množina topline, koja je potrebna, da se ugrije 1 *g* vode od 15° na 16° C zove se kalorija.

Kemijski karakter tvari.

Tvari možemo razvrstati u dvije velike hrpe: u elemente i u kemijske spojeve. Elemente odavna dijelimo (bez oštre granice) na kovine i nekovine. Između kemijskih spojeva ističu se tri važne grupe, koje su najdulje poznate, a to su kiseline, osnove i soli.

I. Kiseline. Tekućine (i krutine) kisela ukusa odavna su poznate, Cijele (osobito takozvane mineralne) kiseline na pr. dušična i sumporna kiselina izjedaju mnoge tvari, a na kovine djeluju i onda, kad su razrijeđene vodom.

Pokus: Ocat, limunska kiselina, razrijeđena solna kiselina, fosforna kiselina i ugljična kiselina mogu se kušati i kiseli ukus odrediti.

Budući da se mnoge, osobito cijele (guste ili koncentrirane) kiseline ne mogu uvijek ispitati pomoću ukusa, tražio se drugi način ispitivanja. Našlo se naskoro, da kiseline promijene neke boje. Ljubičasta rastopina lakmusa na pr. promijeni boju na crveno, ako se sastaje s kiselinom, koja je rastopljena u vodi. *Lakmus je reagens na kiseline.* Velimo, da *tekućina pokazuje kiselu reakciju, ako ona boju lakmusa preokreće na crveno.*

Kako kisik tvori s mnogim elementima *(S, N, B, P, As, B itd.)* spojeve, koji se u vodi tope u kapljevine kisele reakcije, to se s početka mislilo, da u svim kiselinama mora biti kisika. Prema tome dobio je elemenat kisik ime „Oxygenium".

Istražujući kemijski sastav kiselina nadošlo se i na takove kiseline, u kojima nema kisika, dok *u svim kiselinama imade vodika.*

Pokus: Vodik se u kiselinama najlakše dokazuje s praškom kovine magnezij. Solna kiselina zašumi, ako se u nju sipa prašak od magnezija; i octena kiselina zašumi, ali mnogo slabije od solne kiseline. Plin, što se razvija, može se zapaliti (vodik).

Magnezij i druge kovine zamjenjuju vodik kiselina. Tim od kiselina nastaju soli.

Primjedba. Svi spojevi s vodikom nijesu kiseline na pr. voda, spirit, petrolej i t. d.

Kako se iz kemijskih formula HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3BO_3, H_3PO_3, H_4SiO_4 vidi, imade u tim kiselinama razan broj atoma vodika. U kiselinama s više atoma vodika, u kojima još imade kisika ili sumpora, često se ne može sav vodik zamijeniti kovinama, nego samo onaj, koji je vezan na atom kisika ili sumpora. (Grupu OH zovemo hidroksil, a grupu SH hidrosulfil.)

Po broju zamjenljivih atoma vodika u molekulu kiselina razlikujemo jednobazične, dvobazične, ... n-bazične kiseline.

$H-Cl$, $O=N-OH$ (=O) jesu jednobazične kiseline.

$O=S(OH)_2(=O)$, $O=C(OH)_2$ jesu dvobazične kiseline, ali i $O=P(H)(OH)$,

$B(OH)_3$, $O=P(OH)_3$ jesu trobazične kiseline, a

$Si(OH)_4$ je četverobazična kiselina.

Ostatkom kiseline zovemo grupu atoma, koja se nalazi u molekulu kiseline uz zamjenljivi vodik: HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_2CO_3, H_2HPO_3 i t. d. Grupe $-NO_3$, $=SO_4$ i t. d. vladaju se kao jedno- ili viševalentni atomi elemenata, te se mogu spojiti s vodikom i s kovinama, ali ne postoje u slobodnom stanju. One prelaze kod mnogih procesa nepromijenjeno iz jednoga spoja u drugi.

Radikalom kiseline zovemo grupu atoma, koja se nalazi u molekulu kiseline uz hidroksile ili hidrosulfile.

Grupa $-NO_3$ zove se ostatak dušične, a grupa $=SO_4$ ostatak sumporne kiseline. $-NO_2$ je radikal dušične, a $=SO_2$ je radikal sumporne kiseline. Iz svega slijedi:

Kiseline su spojevi s vodikom, koji je (sav ili dijelom) *zamjenljiv s kovinama.* One kiseline, koje se tope u vodi, kisela su ukusa i preokreću modru boju lakmusa na crveno t. j. one reagiraju kiselo.

Sve kiseline daju s kovinama i osnovama soli. (Tako se prepoznaju i netopive kiseline.)

Budući da sve kiseline sadrže vodika, a sve jednako djeluju na lakmus, to se može zaključiti, da je zamjenljivi vodik uzrokom ove reakcije.

II. Baze ili osnove. Mnogi oksidi i sulfidi, osobito od kovina, tope se u vodi. Dodajemo li tim kapljevinama crvene lakmusove boje, preokrenut će se ona na modro.

Pokus: 1. Živo se vapno gasi. Vapneno mlijeko, a i bistra vapnenjača preokreću lakmus na modro. Ukus je vapnene vode lužnat. 2. Rastopimo li kalijski sulfid u vodi, dobit ćemo također kapljevinu bazične reakcije.

Ispitivanjem kemijskoga sastava baza našlo se, da u molekulu baza ima ili kovina ili grupa atoma, koja se vlada kao kovina, a uz to vodika, koji je vezan ili na kisik $-OH$ (hidroksil) ili na sumpor $-SH$ (hidrosulfil). Na pr. KOH, KSH, $Ca(OH)_2$ itd.

Baze su hidroksilni ili hidrosufilni spojevi, u kojima se hidroksili (hidrosulfili) mogu zamijeniti ostatkom kiseline. (Tim nastaju soli.)

One baze, koje se tope u vodi, lužnata su ukusa i preokreću crvenu lakmusovu boju u modru t. j. one reagiraju bazično. Baze se općenito zovu hidroksidi (oksidhidrati) ili hidrosulfidi (sulfhidrati).

III. Soli. *Soli su kemijski spojevi, koji nastaju djelovanjem kovina ili baza na kiseline.*

Pokus. Pomiješamo li lakmusom modro obojenu natrijsku lužinu ili vapnjenaču oprezno sa solnom kiselinom, nastupit će čas, gdje je lakmus ljubičaste boje. Slijedeća kapljica ki-

seline preokrenut će lakmus na crveno. Isparimo li rastopinu, zaostat će krutina slana ukusa — sol, u kojoj nema ni traga kiselim ni bazičnim svojstvima (neutralizacija).

Kovina zamjenjuje vodik u kiselini i tvori s njom sol. Osnova se sastavlja s kiselinom tako, da se vodik kiseline i hidroksil (hidrosulfil) baze spoje u vodu (sumporni vodik), a kovina s ostatkom kiseline daje sol.

Primjedba. Neke se soli mogu dobiti sintezom iz elemenata, a i na drugi način.

Soli dobivaju ime po kiselinama, iz kojih nastaju (kloridi, nitrati, karbonati itd.). Zajedničko ime soli dobile su po kuhinjskoj soli, s kojom imadu mnogo sličnosti. Višebazične kiseline mogu tvoriti više nizova soli prema tome, koliko se zamjenljivih atoma vodika nadomjesti kovinskim atomima.

Na pr. $KHSO_4$ je monokalijski sulfat, primarni ili kalijski hidrosulfat; K_2SO_4 je dikalijski sulfat, normalni kalijski sulfat ili sekundarni kalijski sulfat.

Zamijene li se hidroksili baza djelomice s ostacima kiseline, nastat će bazične soli.

$$Fe(OH)_3:\ Fe\begin{matrix}-OH\\=SO_4\end{matrix};\quad Bi(OH)_3:\ Bi\begin{matrix}-NO_3\\=(OH)_2\end{matrix};\quad Bi\begin{matrix}=(NO_3)_2\\-OH\end{matrix}.$$

Primjedba: Soli ne moraju biti neutralne reakcije na lakmus.

Vodici više bazičnih kiselina mogu se izmijeniti s raznim kovinskim atomima. Tako postaju dvosoli.

Razdioba kemije.

Kemija se dijeli na **teoretsku** kemiju i na **primijenjenu** kemiju. Dok je svrha teoretske kemije znanstvena, svrha je primijenjenoj kemiji praktična. Primijenjena se kemija dijeli opet prema svojemu smjeru na *tehnološku*, *agrikulturnu*, *medicinsku*, *farmaceutsku*, *fiziološku itd.*

Dalje se dijeli kemija na **anorgansku i organsku.** Anorganska (ili mineralna) kemija radi o elementima i njihovim spojevima, što se nalaze u rudstvu, te o onima, koji su im slični, ma da se proizvode i umjetnim načinom.[1]) Organska se kemija bavi spojevima, što postaju u životinjskom i biljnom organizmu, i s onima, koji su doduše umjetnim načinom proizvedeni, ali su slični prirodnim org. spojevima po sastavu i po svojstvima. Budući da u svim tim spojevima imade ugljika, zove se onaj dio kemije, koji o njima raspravlja, *kemija ugljikovih spojeva.*

---

[1]) Elemente su razvrstali ponajprije u nekovine i kovine. Kasnije su ih Mendelejev i Meyer svrstali u t. zv. prirodni sustav.

Nekovine ili metaloidi.

(Elementi, koji tvore pretežno kiseline.)

Vodik[1]) (Hydrogenium), H = 1[2]).

Slobodna vodika ima na našoj zemlji veoma malo. On izlazi na nekim mjestima zajedno s drugim plinovima i parama iz pukotina zemlje i kratera vulkana. Uklopljena ga imade u nekim rudama. Velikih množina vodika ima na suncu i na zvijezdama stajačicama.

Spojeva s vodikom ima na našoj zemlji veoma mnogo. Najvažniji su njegovi spojevi *voda* i *kiseline.* Vodik je sastavni dio svih biljnih i životinjskih tvari.

Vodik se proizvodi od vode ili od koje kiseline.

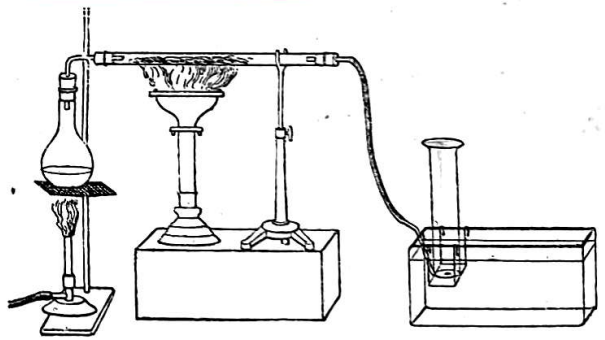
1. Dobivanje vodika iz vode: Neke kovine, kano *kalij* i *natrij*, mogu zamijeniti vodik u vodi već kod obične temperature.

Reakcija je veoma energična. Uzima li se kalij, to naraste kemijskom reakcijom temperatura tako visoko, da se razvijeni vodik na zraku upali i da sagori ljubičastim plamenom (od kalijskih para).

Kemijska se promjena vrši po jednadžbi:

$$K + H_2O = H + KOH.$$

Druge kovine zamjenjuju vodik u vodi tek kod više temperature. *Magnezij* na pr. može iz vode izlučiti vodik istom onda, kad voda vrije, a *željezo* mora biti usijano, da uzmogne zamijeniti vodik vodenih para.



Sl. 14.

Uzima li se željezo (Sl. 14.), onda je kemijski proces ovaj:

$$4\,H_2O + 3\,Fe = 4\,H_2 + Fe_3O_4.$$

---

[1]) Vodik pronašao je Cavendish god. 1766., a godine 1783. pokazao je Lavoisier, da je vodik sastavni dio vode.

[2]) Stavi li se atomna težina $O = 16$, onda je $H = 1.008$.

Zamijeni li se koji slobodni elemenat *(C)* s elementom *(A)*, što je u kemijskom spoju *(AB)*, tako da se ovaj potonji *(A)* iz spoja izluči, to se takova promjena zove *jednostavna supstitucija*.

$$AB + C = A + BC.$$

Velimo, da je elemenat C supstituirao u spoju AB elemenat A ili da je elemenat C stupio na mjesto elementa A; da se elemenat C izmijenio s elementom A ili da se elemenat A izlučio iz spoja AB.

Poradi djelovanja željeza na vodu nastao je spoj među željezom i kisikom (iz vode), stoga se može reći, da je željezo oduzelo vodi kisik i s njim se spojilo. Oduzimanje kisika jednome spoju zove se *desoksidacija* ili *redukcija*.

Velimo: Željezo je reduciralo vodu na vodik. Željezo je sredstvo za oduzimanje kisika ili reduktivno sredstvo.

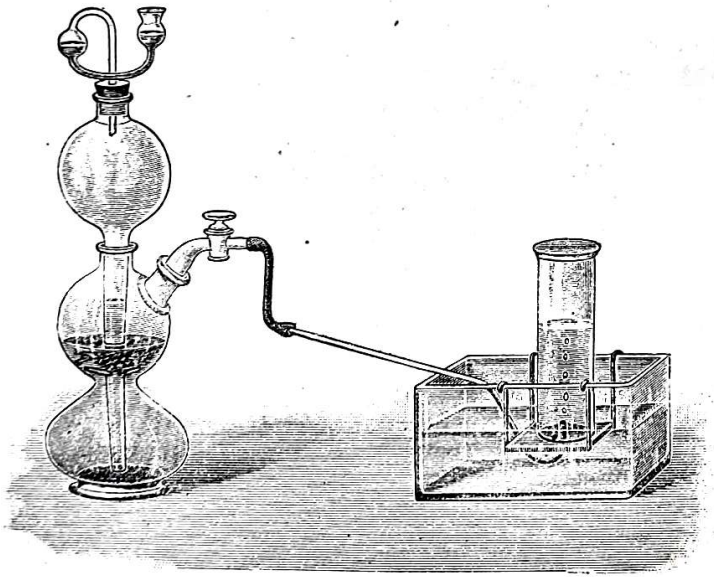
U praksi uzima se za redukciju vode ugljik (ugljen):

$$H_2O + C = \boldsymbol{H_2} + CO,$$

samo što je onda, (kako se to iz jednadžbe vidi), vodiku primiješan ugljični oksid.

Ova plinska smjesa mnogo služi za rasvjetu i za proizvođenje visokih temperatura, a zove se vodeni plin.

Disojacijom vode pomoću električnoga luka može se također proizvesti vodik (vodeni plin).



Sl. 15.

2. Dobivanje vodika iz kiselina. Vodik u kiselinama može se lako zamijeniti s kovinskim elementima. Želimo li, da se redukcija obavi brzo, uzet ćemo sumpornu ili solnu kiselinu[1]) i cinak (Sl. 15.).

[1]) Neke kovine (prašak od *Al* ili *Zn*) razvijaju također iz lužina vodik.

$$H_2SO_4 + Zn = \boldsymbol{H_2} + ZnSO_4.$$
$$2\ HCl + Zn = \boldsymbol{H_2} + ZnCl_2.$$

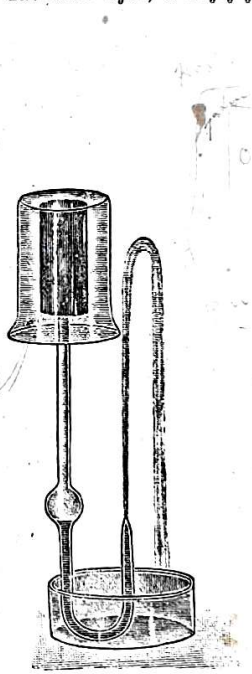
Namjesto običnih boca za razvijanje plinova uzimaju se često sprave po Kippu (Sl. 15.) ili drugima, koje dopuštaju prekidanje procesa svaki čas.

Iz razređenih kiselina može se vodik dobiti još i pomoću galvanske struje (elektrolizom).

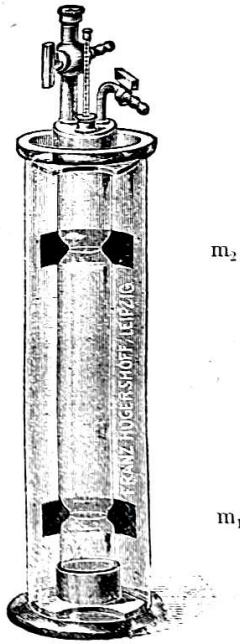
Pokusi. 1. Razvijanje vodika iz vode pomoću natrija. Žicom ili pletačom se iglom nabode mali komadić natrija i dovodi do ispod grla obrnute kušalice, koja je puna vode, a zaronjena grlom u vodu. Natrij se uzdigne u vodi, zapjeni se i razvija iz vode naglo plin bez boje, koji se u vodi ne topi.

2. U spravi za razvijanje plinova prelijemo cinak s razblaženom solnom ili sumpornom kiselinom. Prve mjehure plina ulovimo u kušalici, pa je približimo plamenu. Ne opažamo ništa. Odmah zatim ponovimo pokus. Plin se upali uz zviždanje, zvuk ili prasak. Ponovimo li nakon nekoga vremena pokus još jednom, upalit će se plin u kušalici i sagorjet će bez zvuka mirno i polagano. S početka naime izlaze iz sprave smjese od vodika i uzduha, koje su eksplozivne. Kad je sav uzduh istisnut, vodimo vodik u sapunicu. Nastat će mjehuri, koji brzo polete u vis. Napunimo li balon poznata sadržaja vodikom (tikvicu za mjerenje plinova), možemo na tezulji odrediti težinu vodika.

3. Valjak od porozne gline (diafragma) začepi se čepom, u koji je zataknuta duga poput slova „U“ zavinuta cijev, u kojoj je do iznad kugle voda. (Sl. 16.). Valjak se pokrije



Sl. 16.



Sl. 17.

obrnutim staklenim peharom, u koji se uvodi vodik. Naskoro iskoči mlaz vode iz donjega otvora cijevi. To dolazi otuda, što vodik ulazi tako brzo u diafragmu, da zrak ondje istom brzinom izlaziti ne može, pa stoga istjera vodu iz cijevi. Nakon nekoliko časaka, prestaje izlaziti voda. Makne li se sada pehar (a s njim i vodik), uzdignut će se zaostala voda u cijevi naglo do neke visine, pa onda polagano opet pada.

Sasvim je općeno svojstvo plinova, da se šire u prostoru, u koji ulaze, bez obzira na plinove, koji se tamo već nalaze, sve dok u njemu nijesu sasvim jednoliko razdijeljeni. Vodik, koji struji u prostor, ima za sebe izvjesnu *ekspanziju* t. zv. *parcijalni pritisak*, kojim se on širi u onom prostoru.

Na početku gornjega pokusa nije bilo u diafragmi vodika, to jest parcijalni pritisak vodika u diafragmi bio je s početka = 0, a onaj u peharu bio je 1 atmosfera. Stoga je, vodik unišao sve dotle u valj, dok njegov parcijalni pritisak u valju i izvan njega nije postao jednak. Digne li se pehar, onda je naokolo valja parcijalni pritisak vodika = 0, pa će vodik izlaziti iz valja sve dotle, dok i u valju nastane parcijalni pritisak = 0.

4. Odredimo li (na pr. pomoću sprave sl. 17.), koliko vremena jednaki obujmi (od m_1 do m_2) različitih plinova trebaju, da izlaze kroz veoma fini otvor (kod *o*), to ćemo naći, da *brzine, kojima plinovi izlaze na veoma sitne otvore iz zatvorenih posuda, stoje u obrnutom omjeru naprama drugim korijenima iz njihovih spec. težina* (Graham-Bunsenovo pravilo).

$$b_1 : b_2 = \sqrt{s_2} : \sqrt{s_1}$$

Tako se mogu odrediti specif. težine plinova (na pr. u tehnici ona rasvjetnog plina).

5. Napunimo obrnuti stakleni valj vodikom i približimo rubu svećicu, koja gori. Vodik se upali i gori plamenom, koji slabo svijetli, a svećica će se ugasiti u vodiku. (Vodik gori, ali ne podržava gorenja.)

6. Vodik sušimo (s klorkalcijem), onda ga upalimo. Držimo li nad plamenom vodika veliki pehar (ili stakleno zvono), orosit će se. (Vodik izgara na vodu.)

7. U Danielovu plameniku (Sl. 19.) izgara vodik savršeno pomoću kisika ili uzduha. Metnemo li u taj plamen željeznu žicu, stalit će se i izgorjeti. Žica od platine tali se također. Navodimo li plamen na čun od vapna, čun se užari do bijeloga usijanja i sipa intenzivnu svjetlost (Drumondova svijetlost).

Vodik je kod obične temperature plin bez boje, ukusa i mirisa, u vodi se topi veoma slabo. Veoma se teško[1]) kondenzira u kapljevinu (uz pritisak od 15 atmosfera). Vodik imade od svih plinova najmanju spec. težinu, on je uopće *najlakša tvar, koju poznajemo;* $14^1/_2$ puta je lakši od zraka. Kroz porozne membrane prolazi veoma lako i brzo. (Anselov indikator, pokus.)

Vodik *ne podržava ni disanja ni gorenja;* zapaljen izgara vrućim modrikastim plamenom, koji slabo svjetli. *Kad vodik gori, spaja se s kisikom i tvori s njim vodene pare.* Stoga se i zove *hidrogenij*, to jest *tvorac vode.* Vodik se ne spaja samo s elementarnim kisikom nego i s kisikom oksida u vodu.

S vodikom se reducira olovni oksid na olovo, bakarni oksid na bakar (pokus), živin oksid na živu i t. d.

Pretvorba tvari, u kojima imade kisika u tvari s manje kisika ili u tvari bez kisika, zove se ***redukcija.***

1 *kg* vodika daje izgaranjem 34.462 kalorija. Ova množina topline diže temperaturu od 344·62 *hl* vode za 1° C (1 m^3 vodika = 3098 kal.; 1 m^3 rasvjetnoga plina = 5000 kal.)

Jednažba za izgaranje vodika glasi:

$H_2 + O = H_2O + 69$ kal., t. j. 2 *g* vodika razvijaju kod izgaranja 69 kalorija.

Smjesa od 2 obujma vodika s 5 obujma zraka ili s 1 obujmom kisika ostaje kod obične temperature prividno nepromijenjena, no eksplodira silno, kad se zapali (Pokus). S toga se *smjesa od 2 obujma vodika i jednoga obujma kisika* (ili 5 obujma uzduha) zove ***praskavac.*** Isto tako

[1]) Kod —242° C.

eksplodiraju i to već kod obične temperature smjese od jednakih obujmova vodika i fluora, te vodika i klora, i to prva u tami. a potonja, kad na pr. energija svjetlosti na nju djeluje (sunce, magnezij koji gori).

Metne li se u praskavac kod obične temperature komad platine (lima), umanjit će se obujam plinske smjese brzo, a katkada se ugrije platina tako jako, da se usija, pa stoga ostatak praskavca eksplodira. Budući da platina djeluje samo na svojoj površini, povisit će se njeno djelovanje povećanjem površine. Metne li se spužvasta (sitno razdijeljena) platina u praskavac, zapalit će se on odmah. (Užigala za rasvjetni plin; Döbereinerovo užigalo; pokus). Reakcija se može povolji usporiti miješanjem sitne platine s glinom. Platina sama ostaje kraj toga posve nepromijenjena. Ona je samo pospješila tok reakcije, koja bi se izvršila i bez nje (dakako puno polaganije). *Tvari, koje svojom prisutnošću djeluju na brzinu, kojom se vrše kemijske promjene, zovu se katalizatori* (pozitivni ako ubrzaju, a negativni, ako uspore reakciju). Sama pojava zove se *kataliza.*

Vodik se spaja i sa svim drugim nekovnim elementima, što neposredno, što posredno.

S nekim kovinama tvori vodik također spojeve. Neke druge kovine opet na pr. platina i paladij mogu, kad su usijane, apsorbirati vodik, zato u tome stanju predmeti, koji su od njih napravljeni, propuštaju vodik.

Paladij apsorbira vodik već i kod obične temperature (1 vol. paladija upije do 900 vol. vodika) i tvori s njim neku vrstu slitine.

Apsorbirani vodik izlazi iz paladija tek onda, kada se žari u prostoru, u kom nema zraka. Poradi ovoga svojstva vodika i poradi toga, što je dobar vodič topline i munjine, i jer može kovine supstituirati, držali su neki, da je vodik kovinski elemenat.

Vodik služi za punjenje zrakoplova, za proizvođenje visokih temperatura (plamen praskavoga plina, Drumondova svjetlost), za talenje teško taljivih kovina i kremena, za t. zv. autogeno svarivanje i za redukcije.

U trgovinu dolazi komprimirani vodik u čeličnim valjcima, u kojima je pod pritiskom od kojih 100 atmosfera.

U mnogim plinovima, koji se upotrebljavaju u tehnici kao goriva, vodik je važan sastavni dio (rasvjetni plin, vodeni plin i dr.).

Obrtljivi procesi. Kemijska ravnoteža.

Kod proizvođenja vodika iz vode pomoću željeza spojilo se željezo s kisikom iz vodenih para, a vodik se izlučio.

$$Fe_3 + 4\ H_2O = 4\ H_2 + Fe_3O_4.$$

Ta se činjenica prije tumačila tim, da je afinitet kisika naprama željezu jači, nego li onaj kisika prema vodiku.

Vodi li se obrnuto preko usijanoga željeznog oksida vodik, to se on spaja s kisikom željeznoga oksida u vodu.

$$Fe_3O_4 + 4\ H_2 = 4\ H_2O + 3\ Fe.$$

Tu bi opet imao sasvim protivno negoli gore afinitet kisika prema vodiku biti jači, nego li afinitet kisika naprama željezu.

Dakle osim afiniteta (i temperature) mora biti još i drugih uvjeta, o kojima su ovisne kemijske reakcije.

Promijenimo li spomenuta dva pokusa tako, da se oni vrše u zatvorenom prostoru, naći ćemo u obadva slučaja nakon nekoga vremena jednako sastavljenu smjesu od vodika i vodenih para, a ne, (kako to jednažbe kazuju), u prvom prostoru samo vodika, a u drugom prostoru samo vodenih para.

Reakcija u tom slučaju ne ide do kraja; moramo pomisliti, da će u prvom slučaju sve veće množine razvijenoga vodika sve brže djelovati na tvoreni željezni oksid, a u drugom slučaju vodene pare, što se razvijaju na reducirano željezo, dakle da se u oba slučaja nakon nekoga vremena vrše obadva procesa. Od onoga časa, kada u jedinici vremena isto toliko željeznoga oksida prelazi u željezo, koliko željeza u oksid, t. j. *kada su brzine obaju reakcija jednake, nastaje t. zv.* ***kemijska ravnoteža.***

Između tvorene množine vodika i vodenih para uvijek je isti omjer.

Tok kemijskoga procesa ovisan je još i o množini tvari u određenom obujmu, dakle o koncentraciji ili drugim riječima o masama tvari, koje kemijski djeluju. Započete kemijske reakcije moći će se izvršiti do kraja samo onda, ako je koji od proizvoda ili hlapljiv ili netopiv, pa se može ukloniti iz područja reakcije. (Istjerivanje hlapljivih kiselina manje hlapljivim, obaranje i t. d.)

Promatrajmo sada još jednom naša dva pokusa.

U prvom slučaju djelovat će vodene pare tako dugo na željezo, dok se ne razvije izvjesna množina vodika, t. j. dok ne nastane ona gore spomenuta smjesa, koju mi neprestano odvodimo. Time je poremećena kemijska ravnoteža, pa se reakcija uvijek može nastaviti (sve dotle, dok još ima željeza). Ako tu smjesu vodimo u pneumatsku zdjelu, zgusnut će se vodene pare, a u valju će se nakupiti samo vodik.

Vodimo li pak u drugom slučaju vodik preko usijanoga željeznog oksida, tvorit će se vodene pare, dok se opet ne postigne ista smjesa, kano prije. Tu smjesu vodimo tako dalje, da se vodene pare tamo zgusnu, gdje se kapljice rose opaziti mogu, dok njihov pratilac vodik neopaženo struji u zrak.

U oba slučaja ostavljaju područje reakcije smjese od vodika i vode.

Tok kemijskih procesa, kod kojih sudjeluju kapljevine i plinovi, ne ovisi samo o prirodi tih tvari (o afinitetu) nego i o omjeru između množine prisutnih plinova i kapljevina naprama raspoloživom prostoru ili o koncentraciji tvari t. j. o množini tvari u jedinici obujma.

Za određivanje brzine, kojom se vrši kem. reakcija, služi **zakon o djelovanju masa,** koji glasi: *Brzina reakcije proporcionalna je u svakom času onoj množini tvari, što se u tome času nalazi u jedinici obujma.*

Kemijski procesi, kod kojih se utjecaj koncentracije osobito opaža, zovu se *obrtljivi procesi*:

$$4\,H_2O + 3\,Fe \rightleftarrows Fe_3O_4 + H_2.$$

Kisik (Oxygenium), O = 16.

Kisik se nalazi u prirodi veoma često i u velikim množinama; on je u prirodi najrašireniji elemenat. Elementarnoga kisika imade u zraku (po obujmu do 21%). Kisik je kemijski spojen s drugim elementima u vodi, u veoma mnogim rudama, u kamenju i u mnogim biljnim i životinjskim tvarima.

Kisik se dobiva iz uzduha i iz spojeva s kisikom.

1. Iz uzduha (u kojem je slobodan dušik uz slobodan kisik) proizvodi se kisik ili pomoću fizičkih metoda ili kemijskim postupcima.

Zgusne li se uzduh u kapljevinu, to se dušik može iz te kapljevine ukloniti frakcioniranom destilacijom, a zaostat će kisik (kojemu je primiješano do 5% atmosferskoga dušika).

Vodi li se suhi uzduh preko usijanoga (500°—600°) barijskoga oksida, to će se ovaj spojiti s kisikom uzduha i prijeći u barijski superoksid. Povisi li se temperatura (na 800°), raspast će se barijski superoksid na kisik i barijski oksid:

$$BaO + O \overset{500^0}{\underset{800^0}{\rightleftarrows}} BaO_2.$$

Iz uzduha može se kisik vaditi i ovako. Vodi li se uzduh kroz živu, koja je ugrijana na 300°, to se ona spaja s kisikom u crveni živin oksid, koji se u žari raspada na živu i kisik. (Na taj je način Pristley otkrio kisik god. 1774.)

2. Kisik se vadi iz nekih njegovih spojeva, na pr. iz vode, živinoga oksida, iz superoksida, nitrata, klorata itd.

a) Kada se žare, razvijaju kisik: živin oksid, manganski dioksid, kalijski nitrat, kalijski klorat i t. d.

$$HgO = Hg + O,$$
$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2,$$
$$KNO_3 = KNO_2 + O,$$
$$KClO_3 = KCl + 3\,O.$$

b) MnO_2 razvija kisik i onda, kada se grije sa sumpornom kiselinom.

$$MnO_2 + H_2SO_4 = O + H_2O + MnSO_4.$$

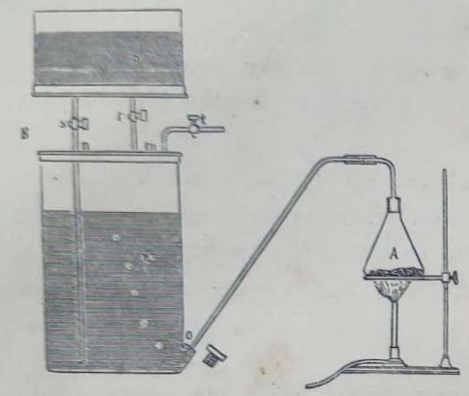
Na mjesto MnO_2 može se uzeti $K_2Cr_2O_7$ (kalijski bikromat).

c) Kod elektrolize razrijeđene sumporne kiseline razvija se na anodi kisik, a na katodi vodik:

$$SO''_4 + H_2O = O + H_2SO_4$$
$$H_2SO_4 = H''_2 + SO''_4$$

Kisik, koji se na taj način dobiva, sadržaje često nešto vodika, pa se poradi toga ne može upotrebljavati za neke radnje.

Za proizvođenje kisika u laboratoriju uzima se obično kalijski klorat. (Slika 18.)



Sl. 18.

Budući da se taj spoj rastvara nepravilno, a katkada i uz eksploziju, pomiješa se (do $^1/_3$ svoje težine) sa prije žarenim surim kamenom (MnO_2). Onda se razvija kisik jednoliko, bez opasnosti i kod niže temperature. (Katalitičko djelovanje.)

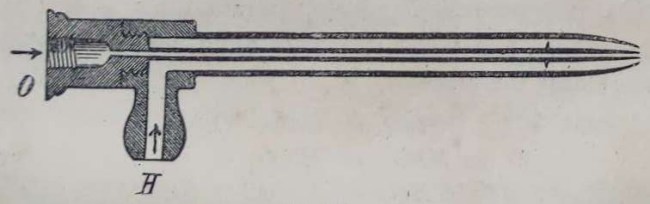
Pokusi: 1. Zaroni li se treščica, što tinja, u valj, koji je napunjen kisikom, planut će odmah i izgorjet će živo.

2. Kisik napuštamo odozdo u stakleni valj (kroz cijev, koja seže do dna). Treščicom, što tinja, možemo dokazati, kako kisik postepeno istisne zrak iz valja.

3. Zaronimo li komadić zažarena ugljena, zapaljena sumpora ili zapaljena fosfora u valj, u kojem je nešto lakmusom modro obojene vode, a ostalo kisik, sagorjet će ugljen naglo (na CO_2), sumpor lijepom modrom svjetlošću (na SO_2), a fosfor vanredno jakom svjetlošću (na P_2O_5). Nastali oksidi tope se u vodi, a modra se boja lakmusa preokreće na crveno.

4. U staklenoj cijevi, koja je ispupčena u kuglu, talimo natrij i provodimo kisik. Nastali oksid topi se u vodi, a rastopina preokreće boju lakmusa na modro.

5. Ako utaknemo u oveću staklenu bocu punu kisika, u kojoj je s prsta pijeska ili vode, poput spirale uvijeno tanko pero od čelika pričvrstivši na donji kraj pera komadić gube, koja tinja, to će željezo naglo izgorjeti, a iskre će vrcati na sve strane. Nastali oksid stalit će se u kuglice, koje padaju u vodu ili u pijesak.



Sl. 19.

6. U širu cijev Danielova plamenika (Sl. 19.) vodimo rasvjetni plin (ili vodik H) i zapalimo ga, a kisik (O) dovodimo onda kroz užu cijev. U tom se plamenu tali debela željezna i platinena žica, a vapno se usija i svijetli veoma jako.

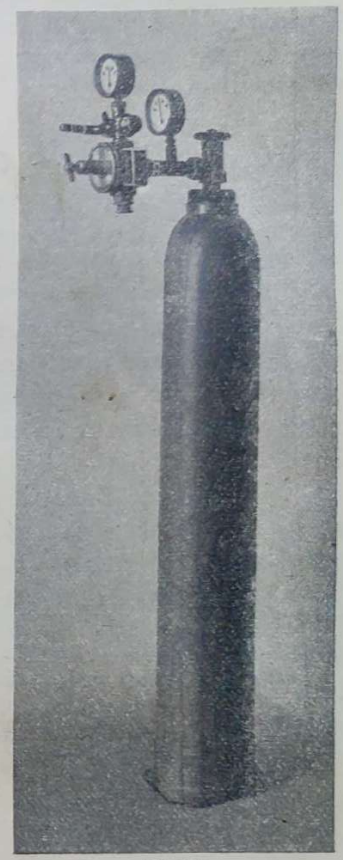
Kisik je plin bez boje, mirisa i ukusa, koji se uz pritisak od 50 atmosfera kod -118^0 pretvara u kapljevinu bez boje, koja uz obični pritisak vri kod -183^0 C. U vodi se topi neznatno; 1 litra (1000 cm^3) vode upija 30 cm^3 kisika, no ta je količina dovoljna za disanje životinja, koje žive u vodi. Staljeno srebro apsorbira deseterostruki volumen kisika, a ispušta ga opet, kada se ščvrsne.

Kisik se spaja osobito u višoj temperaturi sa gotovo svim elementima i sa mnogim kemijskim spojevima. Kod toga spajanja razvijaju se znatne množine topline.

Spajanje tvari s kisikom zove se ***oksidacija,*** *a spojevi s kisikom zovu se* ***oksidi.*** Pojavi li se kod koje oksidacije uz toplinu i svjetlost, onda tu pojavu zovemo ***izgaranjem.*** Tvari koje u zraku gore, gorjet će u kisiku živahnije i sjajnije, a izgorjet će u njem brže nego li u zraku. Kisik i sve one tvari, što kisik lako otpuštaju, kano i sve smjese, što razvijaju kisik, zovu se ***oksidaciona sredstva.***

Prema množini kisika, što je u oksidima, razlikujemo: subokside, oksidule, okside, seskviokside, superokside ili hiperokside, a često zovu se oksidi po broju atoma kisika u molekulu: monoksidi, dioksidi, trioksidi, tetroksidi, pentoksidi, heptoksidi.

Neki oksidi tvore s vodom kiseline (na pr. sumporni trioksid $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$), to su *kiseli oksidi;* drugi opet tvore s vodom baze (lužine), na pr. $CaO + 2\,H_2O = Ca(OH_2)$; to su lužnati ili *bazični oksidi.* Kisele okside zovemo još i *anhidridima kiselina.* Kiseline, što su od njih postale, jesu njihovi hidrati. Isto tako zovemo bazične okside još i *anhidridima baza.* Baze su njihovi hidroksidi ili hidrati.

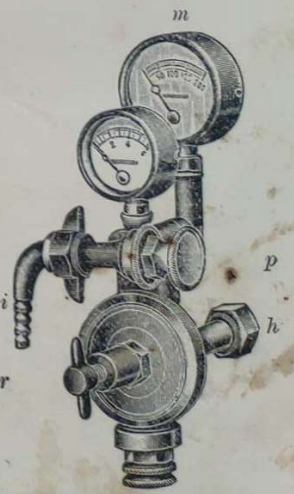


Sl. 20.

Oduzimlje li se kojemu oksidu kisik, onda se taj proces zove desoksidacija ili redukcija, $CuO + H_2 = Cu + H_2O$. *One tvari* (vodik, ugljen i t. d.), *kojima oksidima oduzimamo kisik, zovu se* ***reduktivna sredstva.*** *Reduktivna se sredstva oksidiraju kod redukcije.*

Kisik je apsolutno potreban za disanje (koje je polagana oksidacija), i za gorenje. On se upotrebljava kod nekih bolesti (bolesti disala), a u industriji ga upotrebljavaju za raspirivanje plamena (vodika, rasvjetnoga plina, acetilena). Tim se postizava viša temperatura, budući da je izgaranje potpunije, jer ne treba grijati suvišni dušik, koji djelovanje kisika usporuje, i jer se razvijena toplina razdijeli na kraće vrijeme.

Momčad za spasavanje ljudi prigodom požara ili nesreće u ugljenicima upotrebljuje za disanje kisik. U trgovinu dolazi na 100 atmosfera komprimirani kisik u čeličnim cilindrima (Slika 20.). Iz tih valjaka ispušta se potrebita množina kisika pomoću ventila za snizivanje pritiska (Slika 21.), koji se pomoću holandeza (h) prišarafi na ogranak glavnoga zavora



Sl. 21.

valjka. S ventilom za snizivanje pritiska spojena su obično dva manometra. Na manometru (*m*) vidi se, koliki je pritisak u valjku, dakle koliko je u njemu spremljeno plina. Pomoću regulatora (*r*) ravna se pritisak, pod kojim će se plin ispuštati. Taj pritisak pokazuje drugi manometar. Plin se pomoću pipca (*p*) može brže ili polaganije ispustiti kroz cijev (*i*), na koju se natakne cijev od kaučuka.

Ozon, $O_3 = 48$.

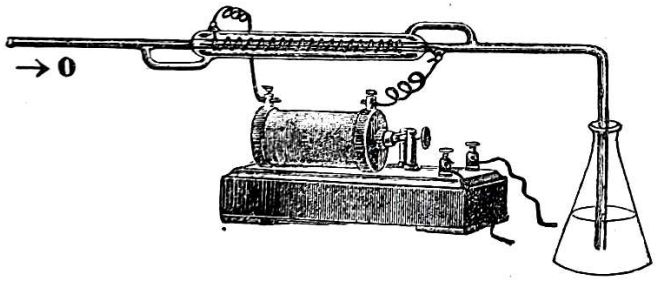
Van Marum opazio je g. 1785., da kisik poprima osobiti miris, kada munjina na njega djeluje. Budući da je kisik elemenat, mogao je jedino nastati drugi oblik njegov.

Kisik, koji taj osobiti miris imade, dobio je ime „Ozon". (Schönbein g. 1840.) Isti se miris osjeća, kada se fosfor polako oksidira (na pr. kad leži na uzduhu).

U prirodi postaje ozon, kad električna iskra (munja) probija kroz uzduh, kada voda hlapi na sunčanoj svjetlosti (livade, pučina morska), kada se oksidiraju etirska ulja (crnogoričine šume). Stoga ima ozona u maloj količini posvuda u uzduhu, a najviše u uzduhu nenastanjenih mjesta (gorski i šumski krajevi) i t. d.

Obično se ne proizvodi umjetnim putem čisti ozon, nego se proizvode smjese uzduha ili kisika sa 3—8% ozona i to najčešće nevidljivim izbijanjem električne energije u uzduh ili u kisik.

Pokusi: 1. Ako u bocu od jedno 10 l. metnemo komadić fosfora i toliko vode, da je fosfor na pol pokriven, ozonizirat će se zrak u boci poradi polagane oksidacije fosfora. Utaknemo li u ozonizirani uzduh komadić bugačice, koja je upila smjesu od škrobnoga ljepka sa jodkalijem, pomodrit će papir (Schönbein).



Sl. 22.

2. Više (do 5·6%) ozona dobiva se prolazom inducirane struje (bez iskara) kroz kisik (Slika 22.). Ako se kapljevitim uzduhom hlađeni kisik izvrgne pod pritiskom od 100 *m/m* induciranoj elektr. struji, onda se on pretvori gotovo posvema u ozon.

3. Zataknemo li bijelo usijanu žicu od platine u kapljeviti uzduh, tvorit će se ozon. Kisik naime prelazi kod veoma visoke temperature u ozon, samo se ovaj mora veoma naglo hladiti, da se molekuli ozona ne bi odmah opet raspali.

4. U kušalicu, koja je učvršćena, nalijemo 2 cm^3 guste sumporne kiseline i bacimo nekoliko ledaca kalijskoga permanganata; plin, što se razvija, sadrži ozona.

Ozon je plin posebna mirisa, koji žestoko djeluje na organe za disanje. Kapljeviti ozon modre je boje (vrelište —119°). Kemijski djeluje žešće od kisika (aktivni kisik). Oksidacije, koje se u kisiku uopće ne vrše ili tek u višoj temperaturi, počinju u nazočnosti ozona već kod obične

temperature. Tako oksidira ozon (crni) *PbS* na (bijeli) $PbSO_4$, a srebro na (crni) srebrni superoksid. (Pokusi.) Boje (na pr. indigo) izbijele njegovim utjecajem. Ozon izlučuje iz rastopine *JK* jod; rastopina postaje alkalična. Ako je uz *JK* nazočan škrobni ljepak, oboji se on izlučenim jodom modro. Ove se reakcije upotrebljavaju za dokaz ozona.

Mućka li se ozonizirani kisik s terpentinskim uljem, to se u njemu ozon rastapa, pa se u toj rastopini može dokazati tek onda, ako joj se dodaje sitne platine, zelene galice ili krvnih zrnaca. (Prenosioci ozona.)

Molekularna težina ozona može se odrediti ovako: Staklena posuda sa dva pipca puni se čistim kisikom i važe se. Zatim se ista posuda puni s ozoniziranim kisikom i važe se opet. Ozonizirani je kisik teži od čistoga kisika (za a *mg*). Taj prirast na težini mogli su prouzročiti jedino molekuli ozona, koji su zamijenili isti broj molekula kisika. Volumen, što ga ozon zauzima u toj (vagnutoj) smjesi (c cm_3), može se odrediti pomoću terpentinskoga ulja, koje upija ozon. Težina toga volumena ozona mora biti jednaka zbroju težine od c cm^3 kisika + prirasta a.

Budući da 1 cm^3 kisika (norm.) teži 1.43 *mg*, bit će težina 1 cm^3 ozona:

$$g = \frac{1.43\ c + a}{c} = 2{\cdot}143\ mg.$$

1 cm^3 ozona teži 1·5 puta više od 1 cm^3 kisika. Isti je omjer (po Avogadru) između molekularnih težina ozona i kisika: $2{\cdot}143 : 1{\cdot}429 = x : 32$; $x = 48 = 3 \,.\, 16$.

U molekulu ozona ima 3 atoma kisika. Kod svih reakcija ozona prelazi on u obični dvoatomni kisik, treći atom kisika postaje slobodan i djeluje izvanredno jako oksidirajući.

Žestoko djelovanje ozona nalazi izraza i u njegovoj konstitucionoj formuli $O\overset{O}{\wedge}O$. U molekulu ozona vezani su pojedini atomi kisika samo sa po jednom valencijom, pa se zato mogu lakše rastaviti, nego li atomi dvoatomnoga molekula kisika $O{=}O$, gdje su oni međusobno vezani sa po dvije valencije.

Ozon je u prirodi od velike važnosti, jer sudjeluje kod svih oksidacija i jer uništuje zametke kužnih bolesti. Ozon služi u kemijskoj industriji za bijeljenje; njim se čisti voda, koja će služiti kao piće. On naime uništava uzročnike bolesti, a ne uvodi škodljive tvari u vodu.

Kod kisika opazili smo prvi puta, da se ista tvar može pojaviti u više oblika, koji se razlikuju i po fizičkim i po kemijskim svojstvima.

Oblici jedne iste tvari, koji se razlikuju po fizičkim, a često i po kemijskim svojstvima, zovu se *alotropijske modifikacije*; pojava sama zove se *alotropija*. Ozon je dakle alotropni oblik kisika.

Kisiku se mora dovoditi energije, da prelazi u ozon. Kada se ozon pretvara u kisik, oslobađa se ta energija (često uz pojavu eksplozije).

Fizičari razlikuju potencijalnu ili vezanu energiju, (koja miruje) i kinetičnu (slobodnu) energiju. Kamen na pr., koji leži na visu obronka, posjeduje potencijalnu energiju; ona prelazi u slobodnu, kada se kamen skotura dolje.

Isto tako sadrži ozon potencijalne energije, koja se pojavi, jer prelazi u kinetičnu, kada se ozon pretvori u kisik. (Eksplozije, oksidacije.)

Ako se kod kojega god kemijskoga procesa pojavi (oslobodi) energija, umanjit će se poradi toga skupni sadržaj energije onih tvari, koje sudjeluju kod toga procesa. Ako tvari, koje

učestruju kod kemijskoga procesa, primaju energije, nastat će proizvodi s više energije. *Ni kod jednoga kemijskoga procesa ne može se na energiji gubiti ili nova energija stvarati. (Zakon o uščuvanju energije.)* Kolikogod prividno od jednoga oblika energije nestaje, toliko se pojavi od drugoga kojeg oblika energije. (Jedan se oblik energije pretvori u drugi.) Već je spomenuto, da je energija topline onaj oblik energije, koji se kod kem. procesa najčešće pojavi i koji se najlakše pretvori u druge forme energije.

Tvari, u kojima imade mnogo potencijalne energije, nastoje izlučiti neki dio kao slobodnu energiju (n. pr. toplinu), pa se stoga mogu lako rastvoriti. (Sve t. zv. eksplozivne tvari.)

Velik broj kemijskih procesa izvodi se u tu svrhu, da se oslobode što veće množine energije topline. Na kemijske spojeve, koji kod tih procesa nastaju, često se ne uzima obzira. (Spaljivanje ugljena.)

Kondenzacija plinova.

Voda prelazi kod 100° C uz pritisak jedne atmosfere (760 $^{m}/_{m}$) u čitavoj svojoj masi u vodene pare. Ohlade li se te pare ispod 100°, kondenzirat će se one u kapljevitu vodu. Isto tako će se kondenzirati uz pritisak od jedne atmosfere svi ostali plinovi i pare, ako se ohlade do ispod njihova vrelišta, jer je onda njihova ekspanzija manja, nego li pritisak od 1 atmosfere. Umanji li se pritisak, snizit će se vrelište. Zato kipi voda na višim mjestima kod niže temperature (manji pritisak na bregovima). Poveća li se pritisak, povisit će se i vrelište.

Pod pritiskom od 2 atmosfere kipi voda tek kod 121°, pod pritiskom od 10 atmosfera kipi kod 180° C, a pod pritiskom od 194·6 atmosfera kipjet će kod 365° C. To je ujedno i najviše ili *apsolutno vrelište vode.* Ako dakle vodene pare imadu temperaturu od 365°, potreban je pritisak od 194·6 atm., da nadvlada njihovu ekspanziju kod te temperature i da ih pretvori u kapljevitu vodu.

Vidimo, da se vodene pare, a tako isto i svaki drugi plin, može i iznad vrelišta (kod 1 atm.) zgusnuti u kapljevinu, samo za to treba pritisak, koji je veći od 1 atmosfere.

Ekspanzija plinova raste s temperaturom, ali je prirast ekspanzije veći nego prirast temperature tako, da ekspanzija plina iznad stanovite temperature postane neizmjerno velika: to jest iznad te temperature nije moguće plin pretvoriti u kapljevinu. (Preusijane vodene pare.) Za vodu je ta granica 365°. Iznad 365° nema kapljevite vode, tu postoje samo vodene pare. — Zajedno s pritiskom raste i gustina pare ili plina, sve, dok plin i kapljevina napokon ne pokazuju istu gustoću. Onda više nema nikakve razlike između kapljevine i plina, oni su postali identični.

Sve su te prilike prvi puta proučene na ugljičnom dioksidu.

Ugljični dioksid pretvorit će se uz pritisak od 1 atmosfere u kapljevinu, čim se ohladi ispod — 78° (vrelište); kod 0° potreban je za kondenzaciju pritisak od 35 atmosfera. Kod +20° treba 58 atmosfera, a kod +31·5° treba 73 atmosfere. Iznad + 31·5° nije ni uz kakav pritisak moguće kondenzirati ugljični dioksid. Ta granica zove se *kritična točka* ugljičnoga dioksida. Kritična je točka određena *kritičnom temperaturom* t. j. temperaturom, kod koje kapljevina i pare postaju identične, *kritičnim pritiskom* i *kritičnom gustoćom*, t. j. pritiskom i gustoćom kod te temperature.

Hladimo li plin ispod kritične temperature, kondenzirat će se on uz pritisak, koji je to manji od kritičnoga pritiska, što dublje temperatura pada ispod kritične temperature.

U cijev s manometrom pustimo uz pritisak od 1 atm. određenu množinu CO_2. Temperatura neka mu bude 13° C. Stlačimo li plin, to se s početka volumen umanji po Boyle-Mariotteovu pravilu. Kod većega pak pritiska (blizu krit. točke) umanji se obujam plina u većoj mjeri, nego li to zahtijeva gore spomenuto pravilo. Boyleovo pravilo vrijedi dakle samo onda, kada je temperatura plina daleko iznad kritične temperature. U blizini kritične temperature prelaze plinovi u pare. Uz običnu temperaturu morali bismo sve plinove, kojima je kritična temperatura iznad 0°, zvati pare.

Tvar	Kritični		Vrelište kod 1 atm.	Smrzište
	stupanj temp. (apsol. vrelište)	pritisak		
Voda	+ 365° C	194·5 at.	+ 100° C	± 0° C
Sumporni dioksid	+ 155	78 „	— 10	— 72·7
Klor	+ 146	93·5 „	— 33·6	— 102
Amonijak	+ 131	113 „	— 38·5	— 75·5
Klorni vodik	+ 52·3	86 „	— 83·0	— 111·1
Dušični oksidul	+ 36·4	73·1 „	— 89·7	— 115
Ugljični dioksid	+ 31·5	73 „	— 78	— 57
Kisik	— 119	50·8 „	— 182·7	— 227
Ugljični oksid	— 139·5	35·5 „	— 190	— 211
Dušik	— 146	35 „	— 195·7	— 210·7
Vodik	— 242	20 „	— 252·5	— 258·9

Već je *Faraday* g. 1823. kondenzirao klor, ugljični oksid i amonijak. Iza njega bavili su se mnogi drugi istraživači kondenzacijom plinova, ali im nije uspjelo kondenzirati najvažnije plinove: kisik, vodik i dušik i neke druge, premda ih je *Natterer* (1844.) izložio pritiscima do 3000 atmosfera.

Poradi toga nazvali su nestlačive plinove *permanentnima*, a stlačive *koercibilnima*. G. 1871. upozorio je *Andrews*, da za svaki plin postoji temperatura (kritična temperatura), iznad koje se on nikako ne da kondenzirati. Nije dakle dosta, da stlačimo plinove, nego ih treba i ohladiti do ispod kritične temperature.

Zbog tih opažanja uspjelo je već g. 1877. *Pictetu* i *Cailletetu* pokazati bar prijelazno kondenzaciju kisika, a god. 1883. proizveli su *Wroblewski i Olszewski* veće količine kapljevitoga kisika, dušika i ugljičnoga oksida hladeći te plinove (kondenziranim etilenom, koji se brzo isparuje), uz izvjesni (kritični) pritisak do ispod — 140°.

Vodik i kisik.

Vodik se spaja s kisikom u vodični oksid ili vodu H_2O, i u vodični superoksid H_2O_2.

Voda $H_2O = 18$.

U prirodi se nalazi voda u obliku vodenih para, kapljevite vode (magla, rosa, kiša, vrela, potoci, rijeke, jezera i mora) i uleđena (led, snijeg, mraz, slana, inje, tuča).

A. Kemijski čista voda. Cavendish je ustanovio prvi, da je voda proizvod oksidacije vodika. Pomiješamo li vodik i kisik u omjeru 2 : 1 (po obujmu), dobit ćemo praskavi plin. Skoči li električna iskra kroz tu smjesu ili zapalimo li je, onda će se naglo sav vodik s kisikom spojiti u vodu i to uz živi prasak — eksploziju. $H_2 + O = H_2O$.

Spajanje vodika i kisika vrši se i kod obične temperature, ali veoma polagano. Povisimo li temperaturu, to raste brzina reakcije naglo — do eksplozije. Povećanje brzine reakcije temperaturom, koja raste, općena je pojava; toplina je veoma zgodno pomagalo za uvođenje i pospješenje kemijskih procesa.

Voda postaje uvijek, kada se navodi vodik na takove tvari, koje svoj kisik lako puštaju (oksidaciona sredstva); na pr. ako vodimo vodik na sažareni bakarni oksid (pokus):

$$H_2 + CuO = H_2O + Cu$$

Budući da se vodik kod tih reakcija spaja s kisikom, to od oksidacionoga sredstva nastaje spoj s manje kisika ili bez kisika. Vodik u ovom slučaju djeluje na bakarni oksid kao reduktivno sredstvo, dok je bakarni oksid za vodik oksidaciono sredstvo.

Ovaj pokus može služiti za određivanje sastava vode po težini. Žari li se u cijevi 7·9 *g* *Cu O*, to se dobiva 1·8 *g* vode, a u cijevi zaostaje 6·3 *g* bakra. U bakarnom oksidu bilo je dakle 7·9 *g* — 6·3 *g* = 1·6 *g* kisika, koji se sada nalazi spojen sa 0·2 *g* vodika u 1·8 *g* vode.

1·8 *g* vode sastoji od 1·6 *g* kisika i 0·2 *g* vodika ili

18·0 *g* vode sastoji od 16·0 *g* kisika i 2·0 *g* vodika.

Kako znademo, spaja se sav vodik po volumenu s čitavom množinom primiješanoga kisika samo onda, ako ima na dva volumena vodika jedan volumen kisika.

Po Avogadrovu pravilu možemo stoga bilježiti:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

Tim je određena i molekularna formula vode.

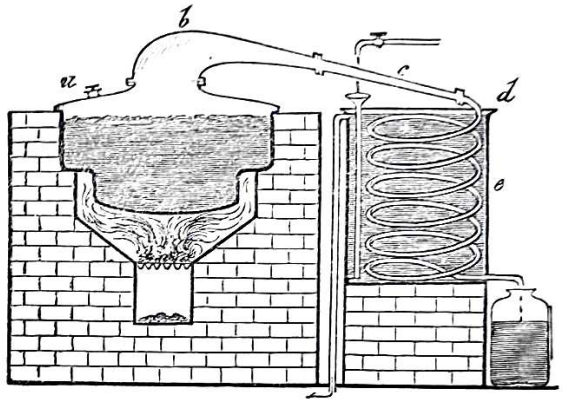
Za kemijske i ljekarničke svrhe dobit ćemo dosta čistu vodu, kada destiliramo vodu, koja se nalazi u prirodi.

Prirodna je voda rastopina raznih plinova, kapljevina i krutina u kemijski čistoj vodi. Destiliramo li prirodnu vodu, ishlapit će ponajprije u vodi rastopljeni plinovi, zatim će prelaziti vodene pare, a krutine će zaostati u posudi, iz koje se destilira. (Sl. 23.).

Čista je voda kapljevina bez mirisa i ukusa. U tankim je slojevima bez boje, u debelim je vrstama modra. Istu boju pokazuju i debeli komadi prozirnoga leda.

Voda je loš vodič topline i munjine, čista voda gotovo nikako ne vodi munjine, ona nije elektrolit.

Najveću gustinu ima voda kod + 4° C. Kod ove temperature važe 1 cm^3 vode 1 g. Smrzište vode označujemo sa 0° C ili R. Kada se voda ledi,[1])



Sl. 23.

rasteže se za 1/11 svoga obujma (kamenje i pećine ispucaju na studeni), usto razvija svaki *g* vode 79 kalorija topline. Stoga se ledu od 0° C mora ta količina topline opet privesti, da se uzmogne pretvoriti u vodu od 0° C. Voda hlapi kod svake temperature. Uz normalni pritisak označujemo temperaturu, kod koje voda kipi, sa 100° po Celsiju, a sa 80° po Reaumuru. Pada li pritisak, snizit će se i vrelište vode (tako na pr. kipi voda uz pritisak od 400 $^m/_m$ kod 83° C, uz pritisak od 40 $^m/_m$ kod 34° C, a uz pritisak od 4·6 $^m/_m$ i kod 0° C). Za pretvorbu 1 *kg* vode od 100° C u paru iste temperature potrebno je 536 kalorija. (Centralno loženje.) 1 cm^3 vode daje 1700 cm^3 vodenih para (parni strojevi).

Izvrgnu li se vodene pare u poroznoj glinenoj cijevi veoma visokoj temperaturi, to se one pomalo raspadaju na vodik i na kisik. Vodik difundira lakše kroz cijev, pa stoga sadrži plin, što izlazi kroz šupljice cijevi, vodika. Ovaj *raspad* vodenih para *utjecajem topline* zovemo *termičnom disocijacijom*. Stupanj disocijacije raste s temperaturom, a pada s jačim pritiskom. Kod niže se temperature sastave opet proizvodi disocijacije.

U vodi se rastapaju veoma mnoge tvari. Mnogi se spojevi pri tome kemijski promijene, budući da u vodenoj rastopini pokazuju sasvim druga kemijska svojstva, nego li onda, kada se rastope u drugim kapljevinama. Tim se promjenama bavi fizikalna kemija.

B. Prirodna voda. Poradi toga, što je voda rastapalo za najrazličitije tvari, nije prirodna voda kemijski čista voda, nego rastopina raznih plinova, kapljevina i krutina. Najčistija prirodna voda je snježanica, zatim kišnica, ali i potonja sadrži razne primjesine zraka (navlastito kisik i ugljičnu kiselinu).

[1]) Voda se ledi u kristale heksagonskoga sustava. (Snježne pahuljice.)

*

Prodire li kišnica u dubljinu zemlje, rastopit će neke krutine sama, na pr. sô i sadru. U površnim slojevima upija ona ugljični dioksid, a njegovim će se posredovanjem teško topivi prirodni karbonati (kalcijski i magnezijski) pretvoriti u lakše topive bikarbonate. Izbija li takova voda gdje kao vrelo, već su u njoj rastopljene mnoge tvari.[1])

Prolazi li voda takovim slojevima zemlje, u kojima imade mnogo topivih ruda (na pr. kuhinjske soli, alkalnih karbonata, magnezijskoga sulfata i dr.), onda će ona rastopiti znatne količine mineralnih tvari, pa se zove rudna ili mineralna voda. Često dolaze takove vode iz većih dubina, pa donose sobom proizvode djelovanja vode na silikatno kamenje. U rudnim vodama ima često mnogo ugljične kiseline a katkada i takovih tvari, koje se rijetko kada nalaze u prirodnoj vodi.

Rudne vode, što služe za liječenje, zovu se ljekovite vode.

Po glavnim sastojinama dijele se rudne vode na:

1. Kisele vode ili kiselice sa mnogo slobodne ugljične kiseline i hidrokarbonata (Apatovac, Jamnica, Lasinja, Rogatac).

2. Slane vode sa ovećim količinama natrijskoga klorida.

3. Gorke vode. U njima imade magnezijskoga i natrijskoga sulfata i magnezijskoga klorida.

4. Sumporne vode, u kojima je rastopljen sumporni vodik.

5. Toplice ili terme. Dolaze li vode iz veće dubljine do zemaljske površine, imat će višu temperaturu, nego što je srednja godišnja temperatura onoga mjesta.

U svome daljem toku (kao potok i rijeka) gubi izvor voda neke sastojine, na pr. neki dio ugljičnoga dioksida i karbonata, ali zato prima opet druge tvari (organske). Napokon dolaze sve rastopljene tvari s vodom u more. Ishlapljivanjem morske vode zaostaju rastopljene krutine, stoga sadrži morska voda između svih prirodnih voda najviše rastopljenih tvari navlastito kuhinjske soli (do 3%), uza to kalcijskoga i magnezijskoga klorida, natrijskoga i magnezijskoga sulfata i nešto malo jodida i bromida. Poradi toga je morska voda neugodno slana ukusa.

Voda je za čovjeka kao piće (hrana) bezuvjetno potrebna; velikih količina vode treba u gospodarstvu, obrtu i industriji.

Pitka voda. U dobroj pitkoj vodi neka bude poglavito nešto ugljične kiseline i hidrokarbonata (100—300 mg. krutih tvari u 1 l.); ona mora biti bistra, bez boje i mirisa, ugodno svježega ukusa, a temperatura neka je od 7° do 11° C.

Zdravlju škodljivih i za život pogibeljnih tvari nikako ne smije biti u vodi, koja ima da služi kao piće. Od škodljivih tvari dolaze u obzir gotovo samo dušične organske tvari, navlastito one, koje nastaju rastvaranjem (gnjilobom) biljnih, životinjskih i ljudskih organizama ili njihovih izmetnina, jer služe kao hranila bakterijama, koje su uzročnici infekcioznih bolesti. (Stoga su i vode s mnogo amonijaka, nitrita, nitrata i klorida sumnjive.)

Treba li opskrbiti veći objekt (općinu ili više njih) pitkom vodom, odabrat ćemo samo takovu vodu, koja dolazi iz nenaseljenih (ili iz slabo nastanjenih) krajeva (izvor voda) ili ćemo bušenjem otvoriti podzemnu vodu. Crpilište ćemo očuvati, da se voda inficirati ne

[1]) U vodi iz vrela i bunara stoga imade: ugljične kiseline, kalcijskoga i magnezijskoga hidrokarbonata, kalijskoga i kalcijskoga sulfata, natrijskoga klorida, tragova željeznih i silicijskih spojeva i organskih supstancija.

može (gorska ili podzemna — arteska voda). Gdje to nije moguće, mora se voda prije upotrebe očistiti i to: procjeđivanjem kroz pijesak ili taloženjem pomoću kemijskih sredstava, precjeđivanjem i ozoniziranjem i t. d. Tek nakon povoljnoga kemijskoga i bakteriološkoga nalaza može se ovakova voda davati kao piće.

Za kućnu, ekonomsku i tehničku porabu potrebna je voda, u kojoj nema mnogo kalcijskih i magnezijskih spojeva. Takva se voda zove *laka* ili *meka voda*. Laka je voda kišnica, snježanica i riječna voda. U njoj se rastopi sapun, a da se voda ne zamuti (u njoj se lako skuhaju grah, leća, pasulj). Voda, u kojoj imade mnogo kalcijskih i magnezijskih soli, zamuti se sa sapunom poradi toga, što nastaju netopivi spojevi. U takovoj se vodi teško skuhaju plodovi mahunarka. Ona je *tvrda* ili *teška*.

Kuhanjem može teška voda postati lakom i to onda, ako u njoj ima poglavito hidrokarbonata, koji grijanjem prelaze u netopive karbonate. Takva je voda prolazno ili *temporarno teška*. *Tvrdoća vode izražava se u stupnjevima*. Jedan (francuski) stupanj tvrdine = 0·001 g. (1 *mg*) kalcijskoga karbonata u 100 *g* vode.

Budući da se netopivi karbonati i teško topivi kalcijski sulfat uhvate kao kora u loncima, ili parnim kotlovima, u kojima se grije teška voda, to oni tamo smetaju i mogu biti uzrokom, da kotlovi puknu. Stoga se teška voda zgodnim dodacima (vapnom i sodom) pretvori u laku vodu, a onda se tek pušta u parne kotlove.

Spojevi vode.

Konstituciona voda. Rastopimo li razne kemijske spojeve u vodi i isparimo li nastale rastopine, opazit ćemo često, da ne zaostaju izvorni kemijski spojevi, nego posve novi, s novim fizikalnim i kemijskim svojstvima.

Iz toga zaključujemo, da su se prvo uzete tvari spojile s vodom. Ta se voda može samo kemijskim pomagalima vaditi iz tih spojeva; nju zovemo *konstitucionom vodom*.

U spojeve te vrste spadaju na pr. spojevi oksida s vodom. Oni se zovu hidroksidi.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2,$$
$$Na_2O + H_2O = 2\ NaOH,$$
$$SO_3 + H_2O = SO_2(OH)_2,$$
$$P_2O_5 + H_2O = 2\ PO_2OH.$$

U svim hidroksidima nalazi se po jedna ili više jednovalentnih grupa *OH (hidroksilne skupine* ili *hidroksili)*.

Hidroksidi nijesu istoga kemijskoga karaktera. Oni se mogu razvrstati u osnove i u kiseline.

Lečana voda. Mnogi kemijski spojevi lede se iz vodenih rastopina zajedno s određenom množinom vode. Izgube li oni tu vodu ili kod obične temperature ili grijanjem, to s njom gube i lečani oblik a često i boju. Voda, o kojoj ovisi lečani oblik neke tvari, zove se *lečana voda*.

Neke tvari gube lečanu vodu već i na suhome zraku (uz običnu temperaturu). Velimo, da se te tvari rastroše (uleđena soda). Druge tvari opet željno privlače vodene pare iz zraka, pa se (ako su krutine), s njima miješaju (razmoče se). Velimo, da su higroskopne.

Vodični superoksid, $H_2O_2 = 34$.

U malenoj množini imade vodičnoga superoksida u atmosferskim oborinama. Razrijeđena rastopina vodičnoga superoksida dobiva se djelovanjem kovnih superoksida (na pr. barijskoga superoksida) na razrijeđene kiseline (na pr. na sumpornu kiselinu):

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4.$$

Barijski se sulfat ukloni precjeđivanjem, a razrijeđena rastopina H_2O_2 koncentrira se na vodenoj kupelji (kod 70°) i osuši u vakuumu. Tako se dobiva bistra, gusta kapljevina bez boje i mirisa, koja je kisele reakcije, a na koži pravi bijele mrlje (Perhidrol).

Kemijsko čisti vodični superoksid prilično je stalan, ali se brzo rastvara — katkada i uz eksploziju —, ako su mu primiješane druge tvari na pr. alkalija, suri kamen ili sitna platina.

$$H_2O_2 = H_2O + O.$$

U vodičnom superoksidu imade 94% kisika, od kojih se polovica *(O)* razvija kod reakcija, stoga djeluje vodični superoksid slično kao i ozon. On utire organske boje (bijeli), rastvara staničevine i uništava mikroorganizme. Vodični superoksid služi za liječenje, za bojadisanje kose i perâ, za bijeljenje platna (bijeljenje na suncu). U trgovinu dolazi 3 i 30% vodena rastopina vodičnoga superoksida.

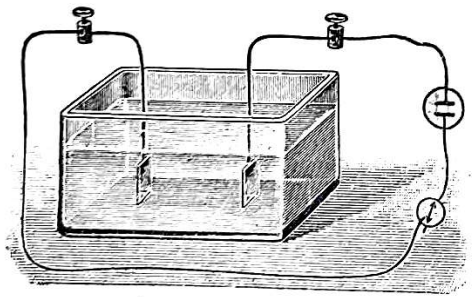
Za dokazivanje vodičnoga superoksida služe ove reakcije:

Škrobnom ljepku dodajemo nešto *JK* i kap rastopine zelene galice; škrobni ljepak pomodri.

Dodaje li se rastopini vodičnoga superoksida smjesa od kalijskoga bikromata i sumporne kiseline, bojadisat će se kapljevina modro. Nastala se modra boja vidi još bolje, ako se smjesa mućka s etirom, jer se ona rastapa u etiru.

Ionizacija ili elekrolitična disocijacija.

Vodimo li električnu struju u vodenu rastopinu kiselina, osnova i soli, one će se rastvoriti. Na elektrodama pojavit će se proizvodi rastvorbe. Ta je pojava poznata pod imenom elektrolize. Tvari, koje vode struju, kada su rastopljene u vodi, zovu se elektroliti.



Sl. 24.

Pokus 1. U staklenu posudu, koja je puna kemijski čiste vode, zarone se dvije pločice od platine, koje se spoje s polovima galvanskoga članka (ili baterije) tako, da struja ide i kroz električno zvono ili kroz mjerilo za struju (ampermetar) (Sl. 24.). Na elektrodama ne opaža se ništa, zvono je tiho (ampermetar miruje) u znak, da nema struje.

Ponovimo li pokus s gustom sumpornom kiselinom i apsolutnim alkoholom, ostat će i tada kazalo ampermetra na miru.

Pokus 2. Dodajemo li destiliranoj vodi nešto sumporne kiseline, lužine ili kuhinjske soli, to će ampermetar pokazati, da struja prolazi (el. zvono zvoni), a na elektrodama pojavit će se plinski mjehurići. Slično će se dogoditi, ako elektrode zataknemo u staljenu kuhinjsku sô.

Čista voda (gotovo nikako) ne vodi struju niti se kemijski promijeni utjecajem struje; gusta sumporna kiselina, leci modre galice ili čvrsti *KOH* (uopće elektroliti sami zase) također ne vode struju. *Vodene rastopine kiselina, osnova i soli vode struju*, a na elektrodama se izluče proizvodi njihove rastvorbe. Iz toga slijedi, da voda rastapajući kiseline, osnove i soli, u njima proizvodi takove promjene, da od njih postanu vodiči električne struje ili elektroliti.

Pokus 3. Elektr. struju vodimo u 2 ploče, koje stoje u gustoj rastopini modre galice. Ona ploča, koja je spojena s cinkom (—polom) galvanskoga elementa, neka bude od platine, a druga od bakra. Težina ploča određena je prije pokusa. U času, kad puštamo struju, pocrveni ploča od platine: na njoj se naslaže bakar. Nakon nekoga vremena izvadimo ploče, sušimo ih i vagnemo. Naći ćemo, da je prirast (množina bakra) na ploči od platine jednak gubitku težine bakarne ploče (anode). Koncentracija rastopine modre galice ostala je pri tomu nepromijenjena. Zataknemo li nakon vaganja obje pločice opet u galicu i promijenimo smjer struje, nestat će naskoro bakra s platine, a bakarna ploča (koja je sada katoda), važe opet onoliko, koliko i prije pokusa.

Utjecajem struje izlučio se na platini bakar iz modre galice (kuprisulfata $CuSO_4$). U molekulu modre galice imade uz *Cu* još i grupa SO_4, koja je morala s bakrom iz one druge ploče tvoriti $CuSO_4$, jer je samo onda razumljivo, da je prirast na platini jednak gubitku na bakru i da se nije promijenila koncentracija rastopine.

U rastopljenom (ili staljenom) elektrolitu spojeno je električno strujanje s gibanjem sastavina, koje putuju do elektroda, kano da su samostalne.

U rastopini modre galice putuje bakar smjerom pozitivne struje, to jest od anode prama katodi, a grupa SO_4 putuje protivnim smjerom. Ovi se dijelovi elektrolita stoga zovu *ioni* = putnici (Faraday). *Bakarni ion* je *kation*, jer se giblje prema katodi, a *sulfatni ion* SO_4 je *anion*, jer se giblje prema anodi.

Elektrolizom mnogih soli, kiselina i osnova doznalo se, da *kovine i vodik uvijek putuju do katode*, a drugi dio spoja (ostatak kiseline ili *OH*) do anode.

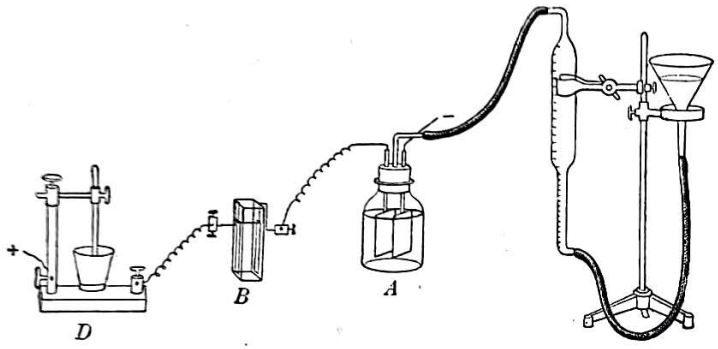
Faraday ispitao je odnošaj između jakosti električne struje i množine na elektrodama izlučenih tvari, te je na temelju mnogih pokusa postavio ove zakone:

Pokus 4. Električnu struju pustimo kroz modru galicu (ili razrijeđenu sumpornu kiselinu) a zatim kroz tangentnu busolu kojom mjerimo jakost struje. Nakon nekoga vremena odredimo količinu izlučenoga bakra (ili praskavca). Pojačamo li struju, izlučit će se u istom vremenu više bakra, uzmemo li slabiju struju, izlučit će se manja množina bakra (ili praskavca).

1. Množine tvari, koje se izluče na elektrodama u jednoj sekundi, proporcionalne su jakosti struje (množini struje u 1 sekundi).

Na temelju ovoga zakona služe sprave, u kojima se vrši elektroliza pod imenom voltametri za mjerenje množine struje.

Pokus 5. Galvansku struju (4—6 članaka) vodimo prvo kroz voltametar na praskavac (A) (punjenim razrijeđenom sumpornom kiselinom), onda u bakarni voltametar (2 ploče od bakra u modroj galici B) i napokon u srebrni voltametar (zdjela ili lončić od platine u kojem je 25% rastopina srebra nitrata; kano anoda služi srebrni štapić D). Težina bakarne katode i lonca od platine je poznata (Sl. 25.).



Sl. 25.

Nakon nekoga vremena prekinemo struju. U voltametru na praskavac nakupilo se 228·34 cm^3 praskavca = 0·0137 *g* vodika (a), prirast na težini bakarne katode je 0·4353 *g* (b); a prirast platinenoga lonca je 1·478 *g* (c). Omjer između množina izlučenoga vodika, bakra i srebra je a : b : c = 0·0137 : 0·4353 : 1·478 = 1 : 31·78 : 107·88, a to je omjer između ekvivalentnih težina tih elemenata.

Namjesto razrijeđene sumporne kiseline može se za gornji pokus uzeti koja druga kiselina, namjesto kuprisulfata kojagod druga kuprisol, a namjesto rastopine srebrnoga nitrata kojagod rastopina srebrne soli, pa će u isto vrijeme struja iste jakosti izlučiti iste množine vodika, bakra i srebra, kano i prije.

2. Kod elekrolize različitih elektrolita strujom iste jakosti izlučuju se na elektrodama u isto vrijeme ekvivalentne množine tvari.

(Pokus 6. Elektroliza razblažene solne kiseline, sumporne kiseline i amonijaka).

Ove elektrolitične zakone postavio je Faraday na temelju mnogih pokusa i točnih mjerenja. Dalje su te pojave ispitali i činjenice tumačili Clausius, Hittorf, Helmholtz, Arrhenius i dr., pa je tako nastala:

Teorija ionizacije ili elektrolitične disocijacije, koja glasi ovako: *Rastope li se elektroliti u vodi, razilazit će se neki dio molekula* (disocijira) *na ione.* Raspad molekula na ione utjecajem[1]) vode zove se ionizacija ili elektrolitična disocijacija. Savršenost disocijacije ovisi o kemijskom karakteru spoja i o koncentraciji (i temperaturi) rastopine. Sasvim općeno raste broj disocijiranih molekula s razređenjem rastopine. U veoma razrijeđenim rastopinama elektrolita svi su njegovi molekuli disocijirani na ione.

Ioni se razlikuju bitno od atoma odnosno molekula (istoga elementa) svojim sadržajem energije; stoga se razlikuju u mnogim svojstvima i od molekula istoga elementa.

[1]) A ne tek utjecajem električne struje (kako se to mislilo prije).

Pokus 7. Nešto kupriklorida rastopimo u veoma maloj količini vode. Rastopina je zelene boje, jer su molekuli $CuCl_2$ zeleni, a u koncentriranoj rastopini malo je disocijiranih molekula. Dodajemo li toj rastopini malo po malo vode, to zelena boja prelazi sve više u modru, jer se sve više molekula raspada, a bakarni su ioni modri.

(Razlika između zelenoga klora i klornoga iona, koji je bez boje itd.).

Ioni se nalaze samo u vodenim rastopinama[1]) *elektrolita i to uvijek obje vrste istodobno.*

Putovanje iona do elektroda tumačimo tako, da su ioni nosioci izvjesne množine elektriciteta. Anioni, koji kod elektrolize putuju do + elektrode, nose negativni elektricitet, pa ih stoga privlači + nabijena anoda, dok ih odbija — nabijena katoda. Kationi nose pozitivni elektricitet, njih privlači — nabijena katoda.

Već je Faraday tvrdio, da vođenje struje obavljaju materijelne čestice elektrolita, koje je on nazvao ionima. Ioni su po njemu utjecajem struje električno nabiti dijelovi molekula, dakle električki nabiti atomi ili atomne hrpe.

S protivnim elektricitetom nabijeni ioni ne sastave se u (ne električne) molekule, sve dok je između njih dosta velika množina vode. S tim se slaže činjenica, da stupanj ionizacije raste razređenjem rastopine. (Gusta i razblažena sumporna kiselina.)

Električna struja, *koja prolazi rastopinom elektrolita*, ne treba, (kako je to mislio Faraday), da rastavi molekule na ione, jer se oni tvore već onda, kada se elektrolit rastapa u vodi *(elektrolitična disocijacija).*

Pokus 8. U rastopinu modre galice vodimo struju pomoću bakarnih elektroda. I najslabija struja prouzročit će izlučivanje bakra u znak, da za rastavljanje molekula ne treba električne energije, budući da su ioni već postali rastapanjem modre galice u vodi.

Djelovanje struje kod elektrolize sastoji u transportu iona do elektroda; kod toga treba nadvladati trenje između iona i vode. Na elektrodama nestaje poradi izravnanja protivnih munjina električni naboj iona; oni se sastave u neelektrične grupe atoma t. j. u molekule. (Kemijska promjena iona.)

Iz činjenice, da su rastopine elektrolita električno neutralne, slijedi, da svaki kation mora imati istu množinu elektriciteta, kano njemu pripadajući anion. (1 *g* ekvivalent iona nosi 96.500 kulomba.)

Iz drugoga pak Faradayeva pravila slijedi, da valencija iona mora biti identična s valencijom atoma (odnosno atomnih hrpa). Stoga se može govoriti o valenciji iona isto tako, kano o valenciji atoma.

Valencije kationa označuju se obično točkama, valencije aniona crticama.

Ionizaciju možemo zabilježiti ovako:

$$NaCl = Na^{\cdot} + Cl'; \quad H_2SO_4 = H^{\cdot} + H^{\cdot} + SO_4''$$
$$CuSO_4 = Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''; \quad KOH = K^{\cdot} + OH'.$$

[1]) Budući da i staljeni elektroliti vode struju, to su i oni zbog djelovanja topline u izvjesnoj mjeri disocijirani.

Rastopina (kapljevina) vodit će dakle struju, ako u njoj ima iona.[1])

Što je više iona, to će otpor protiv prolaza struje biti manji. Mjerenjem toga otpora (koji je u obrnutom omjeru naprama električnoj vodljivosti), možemo odrediti stupanj disocijacije t. j. broj disocijiranih molekula.

Pokus 9. Izmjerimo tolike množine kalijskoga klorida i živina klorida, da stoje u omjeru njihovih molekularnih težina (1 : 4), rastopimo ih u jednakoj količini vode i ukopčimo jednu rastopinu za drugom zajedno s galvanometrom u struju.

Otklon je galvanometra veći, kad se elektrolizira KCl, to jest rastopina KCl je jače disocijirana, nego li rastopina $HgCl_2$, premda je broj molekula elektrolita u jednoj i drugoj rastopini jednak.

Na temelju svih tih nazora možemo postaviti ove definicije za kiseline, osnove i soli:

Kiseline su spojevi, koji u vodenoj rastopini sadrže H iona.

Osnove su spojevi, koji u vodenoj rastopini sadrže $OH(SH)$ iona.

Soli su spojevi, koji u vodenoj rastopini sadrže kovinskih iona i ioniziranih ostataka kiselina.

Reakciju na lakmus proizvest će samo one kapljevine, koje sadrže slobodnih H iona (kiseline i kisele soli) ili slobodnih OH iona (osnove i bazične soli).

Jakost kiselina i osnova ovisi o tome, kako su daleko disocijirane.

Na temelju teorije iona tumači se elektroliza razblažene sumporne kiseline ovako: Voda ionizira primiješanu sumpornu kiselinu:

$$H_2SO_4 = H^{\cdot} + H^{\cdot} + SO_4''$$

Ioni putuju strujom do elektroda i predaju tamo munjinu. Na katodi se izlučuju molekuli vodika, na anodi djeluju hrpe SO_4 na vodu i tvore s njezinim vodikom molekule sumporne kiseline, koji se opet ioniziraju; dok se ioni kisika izluče:

$$SO_4'' + H_2O = H_2SO_4 + O''$$

Primarni je proces kod ove elektrolize transport i odlučivanje iona sumporne kiseline, sekundarni je proces (na anodi) kemijska rastvorba vode poradi djelovanja hrpa SO_4''. —

Elektroliti se odlikuju pred drugim spojevima velikom reaktivnom sposobnosti; kemijske se promjene obave s njima veoma brzo. Sve kemijske promjene u vodenim rastopinama elektrolita ovise o svojstvima iona.

Tako možemo na pr. tumačiti različito ponašanje klora u solnoj kiselini i kalijskom kloratu. Solna kiselina (i kuhinjska sol) raspada se u vodenoj rastopini drukčije, nego li kalijski klorat:

$$HCl = H^{\cdot} + Cl'; \; NaCl = Na^{\cdot} + Cl'; \; K\,ClO_3 = K^{\cdot} + ClO_3'.$$

Dok u rastopini HCl i $NaCl$ imade Cl iona, nema u rastopini $KClO_3$ klornih iona (već ClO_3 iona). $AgNO_3$ je reagens na klorni ion, a ne reagira sa ClO_3' ionom.

Djeluje li kiselina na osnovu, to dolaze u obzir četiri iona: Na pr. $K^{\cdot}OH' + H^{\cdot}Cl'$. Pomiješamo li ove dvije rastopine, to će ioni kalija, i ioni klora ostati disocijirani, a ioni vodika i hidroksilni ioni sastavit će odmah molekule vode.

$$K^{\cdot}OH' + H^{\cdot}Cl' = K^{\cdot}Cl' + H_2O$$

[1]) Veoma točnim mjerenjima iznesen je dokaz, da je čista voda, premda u izvanredno maloj mjeri, disocijirana na $H^{\cdot}$ i OH'.

Tim nestaju iz vode nosioci kiselih i bazičnih svojstva; kapljevina pokazuje neutralnu reakciju.

Teorija ionizacije nije samo temeljem elektrokemije, nego se pomoću nje tumače mnoge druge pojave na području fizike i kemije.

Dušik (Nitrogenium), N = 14.

Slobodna dušika imade uz slobodni kisik u zraku. Kemijskih spojeva s dušikom ima u biljnim i životinjskim organizmima i u nekim rudama, u nitratima, u amonijaku i amonijskim solima.

Dušik se obično proizvodi iz zraka tako, da se iz njega ponajprije vade vodene pare i ugljični dioksid, a onda se oduzme još i kisik pomoću usijane bakrene pilovine. Tim načinom proizvedeni dušik nije čist, jer je uza nj elemenat argon, a u veoma malenim količinama još neki rijetki elementi, što se nalaze u zraku.

Kemijski čisti dušik dobit ćemo, ako grijemo u staklenoj retorti amonijski nitrit:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2\,H_2O$$

ili ako u jetki amonijak uvodimo klor;

$$8\,NH_3 + 3\,Cl_2 = N_2 + 6\,NH_4\,Cl.$$

Kod ove potonje reakcije mora biti uvijek amonijaka u suvišku, inače postaje uz dušik veoma praskavi dušični klorid.

Dušik je plin bez boje, ukusa i mirisa, nešto je lakši od zraka. Kod —146° C a uz pritisak od 35 atmosfera prelazi u kapljevinu bez boje, koja se ščvrsne kod —214°. Vrelište kapljevitoga dušika (—194°) niže je od vrelišta kapljevitoga kisika (—182°), stoga se kapljeviti uzduh može frakcioniranom destilacijom rastaviti na pojedine elemente. (Dobivanje dušika na veliko.) Dušik ne podržava disanja ni gorenja, kod obične temperature ne spaja se ni s jednim elementom. Kod veoma visoke temperature ili utjecajem električne energije izgara na NO_2. U nascentnom se stanju spaja s vodikom, kisikom i još nekim elementima; kod više se temperature spaja sa *Si*, *Ti*, *Li*, *Ca*, *Ba*, *Sr*, *Mg*, *Cr* i *W* u nitride.

Dušik uzduha pretvara se u novije vrijeme pomoću električne energije u *dva važna mineralna gnojiva*, koja se zovu vapneni dušik ili točnije *kalcijski cijanamid* i vapnena salitra ili *kalcijski nitrat*.

Sažari li se smjesa od vapna i koksa u električnoj peći s atmosferskim dušikom, dobiva se *kalcijski cijanamid*. Isti se spoj proizvodi uvođenjem atmosferskoga dušika u staljeni kalcijski karbid: $Ca + 2C = CaC_2 + CO$; $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$; $CaCN_2 + 3H_2O = 2NH_3 + CaCO_3$. U vlažnom se tlu pretvori vapneni dušik u amonijak i kalcijski karbonat.

Zrak ili uzduh.

Prirodopisci staroga doba učili su, da je zrak elemenat. G. 1772. otkrio je Rutherford dušik u zraku, a g. 1775. odredili su Scheele, Pristley i Lavoisier dušik i kisik kao glavne sastavine zraka, pa se donedavna držalo, da je *uzduh smjesa od dušika i kisika s malim količinama vode i ugljičnoga dioksida*. G. pak 1894. i 1895. pokazali su Rayleigh i Ramsay, da u zraku osim dušika i kisika imade još 5 elemenata i to argona do 1%, a u tragovima helija, neona, kriptona i ksenona.

Kod određivanja kemijskoga sastava uzduha postupa se isto tako, kano i kod proizvođenja dušika iz zraka, samo se radi s odmjerenim količinama. Odmjerenom[1]) volumenu zraka oduzima se kisik[2]) i mjeri zaostali plin ($N+A$).

Za određivanje argona spali se u novoj količini zraka dušik pomoću kisika ili magnezija uz pomoć električne struje, a suvišak kisika ukloni se (fosforom ili bakrom).

U 100 obujama suhoga uzduha imade:

dušika = 78·25 vol. %
kisika = 20·81 „ %.
argona = 0·94 „ %.

Osim tih glavnih sastavnih dijelova, koji se nalaze u gore označenim količinama u zraku uvijek i na svakom mjestu, imade u njemu promjenljivih količina *vodenih para* i *ugljičnoga dioksida*, zatim veoma malo amonijaka, klica različitih mikroskopskih organizama pa mineralne i organske prašine.

Dok se mislilo, da zdravlje i povoljno raspoloženje čovjeka i životinja ovisi jedino o atmosferskom kisiku, određivao se pomnjivo kisik u zraku (Eudiometrija).

U eudiometru (sl. 12.) primiješa se odmjerenom obujmu uzduha (100 cm^3) određena količina vodika (50 cm^3). Skoči li električna iskra kroz tu smjesu (150 cm^3), spojit će se sav kisik uzduha s potrebnom množinom vodika u vodu, koja se kondenzira. U eudiometru je sada manje plina (90 cm^3). Budući da se 2 obujma vodika spoje s jednim obujmom kisika u vodu, to je $^1/_3$ nestaloga plina (60 : 3 = 20) kisik.

Kisik zraka može se odrediti i ovako: U plinskoj bireti (Sl. 8.) odmjerimo 100 cm^3 uzduha, koji je lišen CO_2. Isišemo iz birete kojih 20 cm^3 vode, a kroz gornji otvor pripustimo kojih 20 cm^3 alkalijske rastopine pirogalne kiseline i mućkamo zrak s njom. Onda izjednačimo pritisak u bireti s izvanjim pritiskom. U bireti je zaostalo X cm^3 dušika; diferencija do 100 kazuje množinu kisika.

Naskoro se opazilo, da promjene u pritisku u različito doba i u različitoj visini doduše mijenjaju sadržaj kisika u zraku, ali da ta promjena nije nikako štetna za život. Stoga je puno važnije određivanje ugljičnoga dioksida i vodenih para (i škodljivih plinova) u zraku, jer one mogu nepovoljno promijeniti svojstva uzduha.

U tu se svrhu vodi određeni obujam zraka ponajprije kroz vagnutu cijev, napunjenu sa zrnatim klorkalcijem, koji će apsorbirati vodene pare, a zatim kroz vagnut kali-aparat (umivaljke u kojima je kalijska lužina).

---

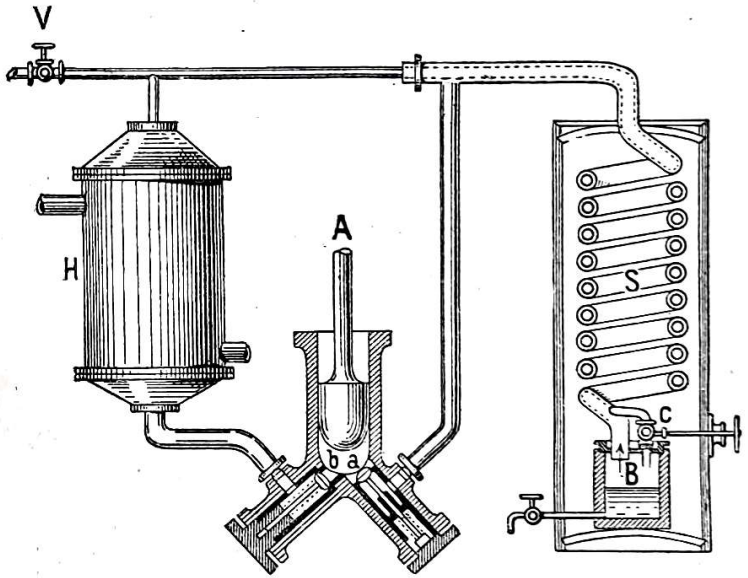
[1]) Nakon uklanjanja CO_2 *i* H_2O.
[2]) Pomoću bakra ili fosfora.

Prirast na težini u cijevi s klorkalcijem poslije pokusa daje količinu vodenih para, a prirast u kali-aparatu daje količinu ugljičnoga dioksida u onom obujmu uzduha.

Ugljičnoga dioksida imade u svježem uzduhu 0.04%. Uzduh je u tankim slojevima bez boje, debeli slojevi pokazuju modru boju (nebo).

Voda upija uzduh (u 1 l. vode topi se kod 0° C 28·64 cm^3 uzduha). Ako grijanjem taj uzduh iz vode opet istjeramo, dobit ćemo plin, koji je bogatiji na kisiku (35%), nego li atmosfera, jer se kisik u vodi lakše topi nego li dušik. Ohladi li se uzduh jako (do —140°) uz pritisak od kojih 20 atm., zgusnut će se u modrikastu kapljevinu, koja pod normalnim pritiskom vrije kod —193°.

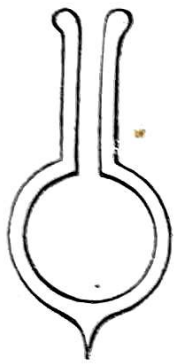
Kondenzacija uzduha može se izvesti s različitim aparatima. Po Linde-u (Sl. 26.) vade se iz uzduha ponajprije ugljični dioksid i vodene pare, onda se (obično u 2 puta) komprimira na 20—25 atmosfera. Poradi stiskanja ugrijani zrak hladi se, a onda se komprimira na 200 atmosfera i opet hladi u hladilu *H*. Veoma komprimirani uzduh ulazi sada u dugu dvostruku spiralno uvijenu cijev *S* i to u nutarnju cijev. Kroz ventil *C* ispušta se uzduh u prostor *B*, gdje mu se umanji pritisak na kojih 20 atmosfera. Zbog nagloga rastezanja



Sl. 26.

snizi se njegova temperatura za kojih 50°. Čep *A* kompresora otvara, kada se uzdigne, ventil „*a*" i tada prisiše onaj ekspandirani hladni uzduh kroz izvanju spiralnu cijev. Na tome putu hladi se njime unutarnja spiralna cijev i veoma komprimirani uzduh, koji kroz nju struji protivnim smjerom (t. j. na prama ventilu *C*) tako, da taj uzduh ekspandira kod sve niže temperature. Kada se čep kompresora spušta, komprimira on uzduh opet na 200 atm., ventil *b* se otvara, komprimirani uzduh struji u hladilo i opet u nutarnju spiralnu cijev, u kojoj ga dalje ohladi ekspandirani uzduh, koji dolazi od *C*. Napokon je visoko komprimirani uzduh ohlađen do kritične temperature, a prigodom ponovnoga naglog rastezanja postaje jedan dio kapljevit. Kapljice uzduha sakupljaju se u posudi *B*, a kroz ventil *V* ulaze uvijek nove množine komprimiranoga uzduha u spravu.

Za čuvanje kapljevitoga uzduha konstruirao je Dewar posude (Sl. 27), koje su okoljene evakuiranim plaštem, a taj je posrebren. U njima se može kapljeviti uzduh (2 l) čuvati uz obični pritisak (nezačepljene boce) nekoliko dana (— 180°). Budući da kapljeviti dušik prije hlapi (— 195°), nego li kapljeviti kisik (— 182°), to se iz kapljevitoga uzduha može frakcioniranom destilacijom ukloniti dušik, a zaostaje kisik (sa 5—6% N).



Sl. 27.

Pokusi s kapljevitim uzduhom. 1. Kapljeviti uzduh izlijemo na vodu: Kapljice potonu i isplivaju opet; oko njih su magle zraka, koji se pretvara u uzdušno stanje. — 2. Na živu, koja je u četverouglastoj škatuljici, nalijemo nešto kapljevita uzduha, i zataknemo brže drveni štapić. Živa se naglo smrzne, pa s njom možemo zabijati čavle u drvo. Uronimo li krutu živu u vodu, brzo će se pokriti ledom. Živa će se skoro taliti, a led ima oblik, što ga je u krutom stanju imala živa. — 3. U kušalicu nalijemo nešto etira, pa je turimo u kapljeviti uzduh. Etir se odmah smrzne (—117° C). Apsolutni alkohol postane isprva gust kao glicerin, a napokon se i on ščvrsne. Taj se čvrsti alkohol šibicom ne može zapaliti, nego samo udarom. — 4. Loptice od kaučuka prelijemo tekućim uzduhom. Bacimo li ih sada na pod, rasprsnut će se, kano da su od stakla. — 5. Cvijeće, voće, meso, sukno itd. otvrdne, kada se prelije kapljevitim uzduhom, tako, da se može satrti u prah. — 6. Ohlade li se sumpor ili rumenica kapljevitim uzduhom izgubit će skoro posvema boju. — 7. U jednoj kušalici hladimo komadić natrija, a u drugoj ca 50 cm^3 solne kiseline. Bacimo li tada natrij u hladnu solnu kiselinu, ostat će on mirno na površini. Ostavimo li kušalicu kod obične temperature, počet će najednoć burna reakcija. —

Rastapanje uzduha u vodi i frakcionirana destilacija kapljevitoga uzduha mogu služiti kao dokazi, da je uzduh smjesa.

Pomiješamo li dušik i kisik u onom omjeru, u kojem se oni nalaze u zraku, imat će smjesa sva svojstva atmosferskoga uzduha, a uz to se nije umanjio obujam, nije se promijenila temperatura, niti se pojavila koja vrsta energije, kako to biva, kada postaje kemijski spoj.

Uzduh je od velike važnosti za život ljudi, životinja i bilja.

Kisik je potreban za gorenje (za oksidacije). Kod svih tih procesa prelazi elementarni kisik u okside, a najčešće se stvara CO_2 i H_2O.

Odrasli čovjek na pr. izdiše vodenim parama zasićen plin, u kojem je 100 puta više CO_2, nego li u zraku. Za 24 sata izdiše oko 540 *l* CO_2.

S druge pak strane isperu oborine CO_2 iz zraka, a i zelene biljke primaju iz njega CO_2 (i H_2O) pa vraćaju atmosferi kisik (asimilacija[1]).

I dušik zraka od velike je važnosti. On ublažuje sve oksidacije (disanje), a mnogi niski organizmi upotrebljavaju dušik neposredno za sintezu dušičnatih organskih tvari.

U korijenju leguminoza (pasulj, djetelina i t. d.) žive sitni organizmi (bakterije), koji primaju dušik iz atmosfere, pa tako vrijede kao sakupljači dušika. Kod procesa truhlenja i gnjilobe oslobađa se neki dio dušika org. tvari i vraća se u atmosferu; kada se spale biljni i životinjski ostaci, dogodi se isto.

[1]) Velika stalnost u sastavu uzduha tumači se time, što su mase uzduha ogromne (8.10^7 m^3 kisika) tako, da se promjene u sadržaju kisika u uzduhu našim analitičkim pomagalima ne bi mogle dokazati.

Zrak djeluje i na anorgansku prirodu.

Kišnica apsorbira kisik i CO_2 pa dobiva zbog tih primjesina jaču moć rastapanja. Tim nastaju neprestane promjene na zemaljskoj kori.

Helij, He = 3.99 **Neon,** Ne = 20.2 **Argon,** Ar = 39.88 **Krypton** Kr = 82.9 i **Ksenon.** X = 130.2

Kada se iz uzduha uklone vodene pare, ugljični dioksid i kisik, zaostaje t. zv. atmosferski dušik. Mjerenjem našlo se, da je taj atmosferski dušik nešto teži od onoga dušika, što se proizvodi iz dušičnih spojeva. Iz toga se moglo zaključiti, da atmosferski dušik nije kemijski čist, već da su s njim pomiješane neke tvari, koje su teže od dušika. Rayleigh i Ramsay vodili su stoga uzduh ponajprije preko usijanoga bakra (da izvade kisik), onda preko usijanoga magnezija ili smjese od magnezija i vapna (da vežu dušik), pa je i zbilja zaostala mala količina plina, koji se nije dao dovesti u reakciju ni s jednim elementom. Frakcioniranom destilacijom mogao se taj ostatak rastaviti na elemente *argon, neon, kripton* i *ksenon.*

Helij i *Neon* mogu se iz uzduha izolirati pomoću drvenoga ugljena, koji kod — 185° ostale plinove upija i kondenzira.

Argona ima u uzduhu do 1%, *kriptona* i *ksenona* ima malo, a *helija* i *neona* vanredno malo. *Svi se ovi elementi odlikuju tim, da ne grade nikakovih spojeva; oni su nulavalentni; njihovi se molekuli sastoje od 1 atoma. Imadu karakteristična spektra, po kojima se prepoznaju.*

Spojevi dušika s vodikom.

NH_3 = amonijak, N_3H_4 = hidrazin i N_3H = dušikovodična kiselina (azoimid).

Redukcijom dušične kiseline (HNO_3) može se dobiti *dušični trioksid* (N_2O_3), *oksid* (NO) i *oksidul* (N_2O.) Redukcijom dušičnoga oksida vodikom, koji se upravo razvija ($Sn + HCl$), postaju leci sastava NH_2OH (hidroksilamin). Dodaje li se alkalnoj rastopini hidroksilamina zelene galice, nastat će zbog redukcije amonijak. Isti taj plin nastaje, ako se NO i H vode preko slabo usijane spužvaste platine.

$$2\ NO + 5\ H_2 = 2\ NH_3 + 2\ H_2O$$

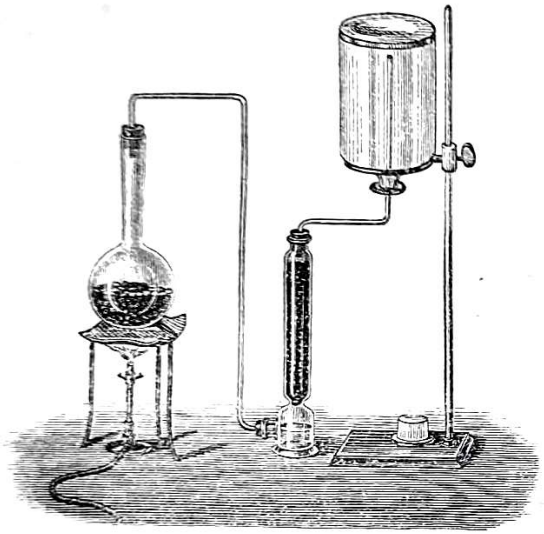
Amonijak, NH_3.

Amonijak se nalazi (spojen s kiselinama) u malenim količinama u zraku. Nastaje uvijek, kada vodik u statusu nascendi[1]) djeluje na dušik ili na njegove spojeve ili djelovanjem inducirane električne struje na smjesu od H i N (2%). Stoga on postaje kod truhlenja i gnjilenja dušičnatih organskih tvari, kano i kod suhe destilacije njihove (kosti, ugljen). Budući da se suha destilacija kamenoga ugljena vrši naveliko, dobivaju se kod tih radnja znatne količine amonijačne vode, koja je zato najvažnije vrelo za dobivanje amonijaka.

[1]) to jest u času, kada izlazi iz kojega spoja.

Za proizvođenje amonijaka iz plinske vode miješa se ona s vapnenim mlijekom (da se rastvore amonijske soli), a pomoću vodenih para istjera se oslobođeni amonijak. On se ohladi i onda ili vodi u vodu — ijetki amonijak — ili pak u solnu ili sumpornu kiselinu — amonijski klorid ili sulfat.

Iz ijetkoga amonijaka (Sl. 28.) proizvodi se grijanjem sam amonijak, koji se suši sa živim vapnom i onda hvata nad živom (ili istiskivanjem uzduha).



Sl. 28.

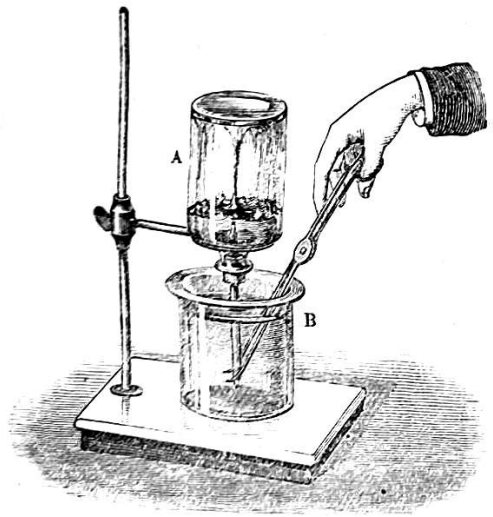
Iz amonijskoga klorida ili sulfata proizvodi se amonijak grijanjem s gašenim vapnom.

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O + CaCl_2.$$

Amonijak se proizvodi djelovanjem vode na magnezijski nitrid:

$$Mg_3N_2 + 6\,H_2O = 2\,NH_3 + 3\,Mg(OH)_2.$$

Amonijak je plin bez boje vrlo jaka mirisa, djeluje žestoko na sluznice nosa i tjera suze na oči. Budući da mu je krit. temperatura visoka (+130°), može se kod obične temperature (10°) već uz pritisak od 6—7 atmosfera pretvoriti u kapljevinu bez boje, a zgusnut će se i uz pritisak od 1 atmosfere, ako se ohladi do — 38·5° C. Ohladi li se kondenzirani amonijak još dalje, skrutne se u masu bez boje a gotovo i bez mirisa, koja se tali kod —75°.



Sl. 29.

Amonijak se topi u vodi vrlo lako. (Pokus sl. 29.) Pomoću kisika može se amonijak spaliti (djelovanje bakterija kod pretvorbe NH_3 u HNO_3). Kod 0° i 760 $^{m}/_{m}$ pritiska upija 1 l vode do 1148 litara (ili 875 g) amonijaka, a za to se vrijeme kapljevina znatno ugrije i povećava svoj volumen. Nastala rastopina — ijetki amonijak — jest kapljevina bez boje, lakša od vode (spec. težine prema koncentraciji od 0·85 do 1), a jaka mirisa po amonijaku. Iz nje se grijanjem (do ispod vrelišta vode) može istjerati sav amonijak. *Ijetki je amonijak lužnata ukusa. Od njega pomodri crvena lakmusova tinktura.* Ta rastopina djeluje dakle onako, kano rastopina kalijskoga ili natrijskoga hidroksida. U njoj stoga mora biti rastopljen hidroksilni spoj. (Rastopina sadrži OH iona). Ovaj hidroksilni spoj mogao je postati jedino utjecajem amonijaka na vodu:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH.$$

Hidroksilna se grupa tu nalazi uz grupu NH_4. Grupa NH_4 zove se *amonij*.

Ista se grupa nalazi u solima amonija, koje davaju iste reakcije kao i soli kalija i natrija.

Amonijak sam spaja se s kiselinama adicijom u soli amonija:

$$NH_3 + HCl = NH_4\,Cl.$$

Neutralizacijom amonijačne vode (ijetkoga amonijaka) s kiselinama dobivaju se također *soli amonija* (supstitucijom vodika kiseline sa NH_4):

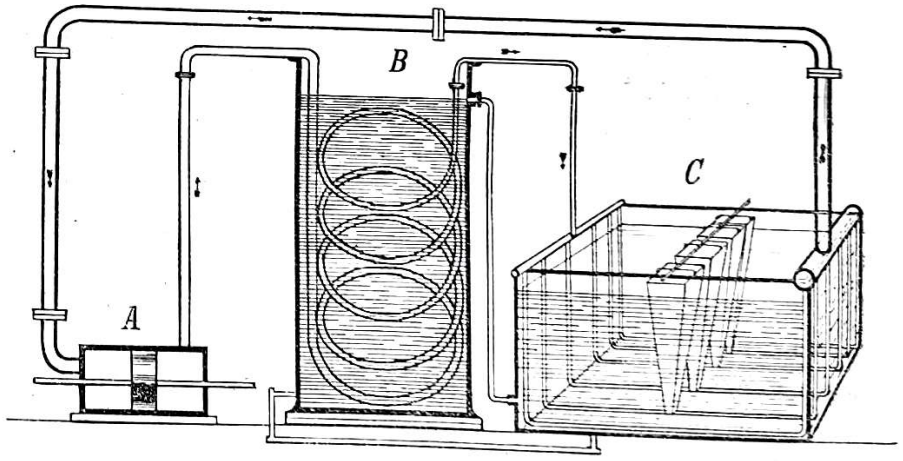
$$2\,NH_4\,OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2\,SO_4 + 2\,H_2O.$$

Amonijak se poznaje po svom jakom mirisu, po ponašanju prema lakmusu i prema solnoj kiselini.

Pokusi. Zamočimo li stakleni prutić u solnu kiselinu, te ga držimo nad otvorom posude, iz koje izlazi amonijak, stvorit će se naokolo prutića bijeli dim od amonijskoga klorida.

Nesslerov reagens (alkalična rastopina živina jodida u jodkaliju) proizvodi u veoma razrijeđenim rastopinama amonijaka i njegovih spojeva žutu boju. (Dokaz amonijaka u pitkoj vodi.)

Amonijak služi u analitičnoj kemiji kao reagens i za neutraliziranje kiselina, za proizvođenje t. zv. amonijačne sode i umjetnoga leda, u bojadisarstvu, i za čišćenje odijela.



Sl. 30.

U strojevima za proizvodnju umjetnoga leda (Sl. 30.) pretvori se amonijak pritiskom (*A*) u kapljevinu, a toplina, koja se pojavi kod komprimiranja, uzima se amonijaku s vodom.

(*B*). Tim se plinoviti amonijak pretvori u kapljevinu. Kondenzirani amonijak ispuštamo u cijevi, koje leže u rastopini kuhinjske soli (ili $MgCl_2$). Iz ove rastopine crpe kondenzirani amonijak za rasplinjivanje potrebnu toplinu, a rastopina se ohladi do ispod 0^0 *C* (— 10^0 do — 16^0), pa se u njù mogu staviti limene posude (*C*), koje se prije toga pune vodom. Voda će svoju toplinu predati hladnoj rastopini soli i tako će se sama naskoro smrznuti. Rasplinjeni amonijak opet privlači sisaljka, koja ga iznova komprimira i kondenzira.

Kemijski se sastav amonijaka može odrediti ovim pokusima:

1. Vodenu rastopinu amonijaka, (kojoj smo dodali nešto kuhinjske soli poradi boljega vođenja struje), elektroliziramo u spravi po Hofmannu. (Ugljene elektrode.) Obujmovi razvijenih plinova (*N* i *H*) stoje u omjeru 1 : 3. Stoga je kemijska formula amonijaka: NH_3 ili N_2H_6 i t. d.

2. Spec. težina (gustina para) plinovitoga amonijaka je 8·5 (*H* = *1*), stoga je molekularna težina amonijaka = 17, što se slaže s formulom NH_3. Amonijaku dakle pripada molekularna formula NH_3.

3. Vodi li se amonijak preko usijanoga bakarnog oksida, tvorit će se voda, i razvijat će se dušik:

$$2\,NH_3 + 3\,CuO = N_2 + 3\,H_2O + 3\,Cu.$$

Izvodimo li taj pokus kvantitativno, možemo iz razvijenih množina dušika i vodenih para također izračunati omjer između dušika i vodika.

Spojevi dušika s kisikom.

Poznajemo pet spojeva dušika s kisikom i pet kiselina:

Dušični oksidul N_2O, dušični oksid NO, dušični trioksid ili anhidrid dušičnate kiseline N_2O_3, dušični peroksid NO_2 i N_2O_4 i dušični pentoksid ili anhidrid dušične kiseline N_2O_5.

Podušičnata kiselina $H_2N_2O_2$, Nitrohidroksilaminska kiselina $H_2N_2O_3$, dušičnata kiselina HNO_2, dušična kiselina HNO_3 i perdušična kiselina HNO_4.

Izlazište je za dobivanje tih spojeva:

Dušična kiselina, HNO_3.

$O=N-OH$

Udaraju li jake električne iskre kroz uzduh, to od dušika i kisika nastaje NO_2, koji prelazi s vodom ili bolje s vodom i kisikom u dušičnu kiselinu (sinteza):

$$N + O_2 = NO_2;\ 2\,NO_2 + H_2O + O = 2\,HNO_3.$$

Vodi li se smjesa od amonijaka i uzduha preko ugrijane sitne platine, nastat će bijele magle od amonijske soli dušične kiseline ili amonijskoga nitrata:

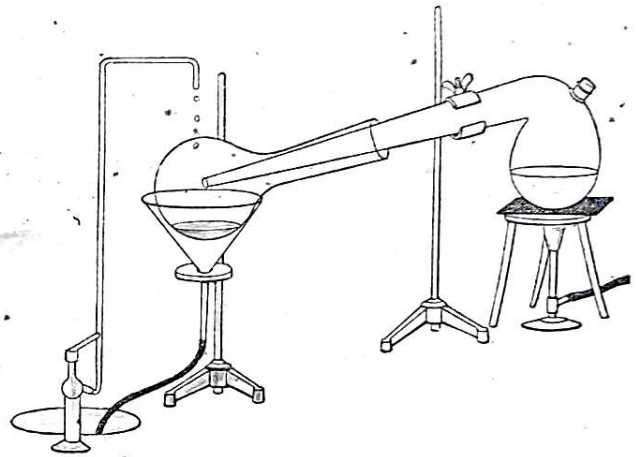
$$2\,NH_3 + 2\,O_2 = NH_4.NO_3 + H_2O.$$

Što se kod ovoga pokusa dogodi utjecajem sitne platine, to se u prirodi dogodi utjecajem bakterija. Kada životinjski i biljni ostaci (dušične organske tvari) trunu (uz pristup uzduha), u nazočnosti ruda, koje se troše, a sadrže kalija, natrija ili vapna (bazične tvari), postaju soli dušične kiseline ili *nitrati*.

Uz sudjelovanje vapna nastaje kalcijski nitrat, koji se često vidi na zidovima staja kao bijela pahuljasta nakupina iglica. Većih ležišta nitrata imade u Peru i Boliviji (čilska salitra, $NaNO_3$) i u Indiji (kalijska salitra, KNO_3).

Naveliko se proizvodi dušična kiselina iz čilske salitre pomoću guste sumporne kiseline. Sumporna kiselina istjera lakše hlapivu dušičnu kiselinu, koja se destilacijom odvoji od natrijskoga sulfata:

$$Na\,NO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + Na\,HSO_4 \ldots \text{I.}$$



Sl. 31.

U laboratoriju proizvodi se dušična kiselina destilacijom smjese od salitre i sumporne kiseline iz retorte od stakla (Sl. 31.).

Uzimaju li se na 1 molekul sumporne kiseline dva molekula natrijskoga nitrata, to će se kod niže temperature reakcija izvršiti po jednadžbi I. Povisuje li se temperatura, djelovat će natrijski hidrosulfat na drugi molekul salitre i tvorit će još jedan molekul dušične kiseline:

$$NaNO_3 + NaHSO_4 = HNO_3 + Na_2SO_4 \ldots \text{II.}$$

Dušična kiselina, koja postaje kod te visoke temperature, raspast će se od veće česti na dušični dioksid, kisik i vodu:

$$2\,HNO_3 = 2\,NO_2 + O + H_2O.$$

Taj se NO_2 topi u prije (po I) nastaloj dušičnoj kiselini i tvori s njom žuto-crvenu kapljevinu, koja se puši. *Dušična kiselina, u kojoj ima apsorbiranoga dušičnoga dioksida, zove se crvena dušična kiselina.*

Provodi li se kroz ovaku kiselinu uzduh, to on iz crvene kiseline (sobom) odvodi NO_2 tako, da ostaje bistra dušična kiselina. Uvodi li se pak smjesa plinova $NO_2 + O$ u vodu, to se sve tri tvari opet sastave u HNO_3.

Uzima li se kod proizvođenja dušične kiseline na 2 molekula salitre 1 molekul sumporne kiseline, to se može destilacijom uz umanjeni pritisak zapriječiti rastvorba dušične kiseline, jer se destilacija onda obavlja kod niže temperature. Na taj se način proizvodi mnogo dušične kiseline.

U novije doba proizvodi se dušična kiselina iz atmosferskoga dušika tako, da se u zraku pomoću električnoga plamenog luka dušik s kisikom sastavi u NO, a ovaj se s kisikom uzduha pretvori u NO_2. U visokoj temperaturi elektr. luka tvoreni dušični oksid[1]) mora

[1]) 1% od uduvanoga zraka.

se naglo ohladiti, inače se raspada. Uvodi li se NO_2 u tornjeve, u kojima dolazi u doticaj s vodom, nastat će dušična i dušičnata kiselina:

$$2\ NO_2 + H_2O = \boldsymbol{HNO_3} + HNO_2.$$

Dušičnata se kiselina raspada, kada rastopina postaje gušća:

$$2\ HNO_2 = NO_2 + H_2O + NO.$$

NO_2 daje s vodom opet dušičnu kiselinu, a NO prelazi s kisikom uzduha u NO_2 tako, da je napokon u rastopini sama dušična kiselina.

Za proizvodnju nitrata (salitre) uvodi se NO_2 u lužinu (vapnenjaču).

Ovaj je proces (izumljen od Birkelanda i Eydea ili od Schönherra) od velike važnosti za gospodarstvo, jer dopušta izrabljivanje ogromnih množina atmosferskoga dušika za proizvodnju dušičnih gnojiva.

Čista ili cijela dušična kiselina je kapljevina bez boje i gotovo bez mirisa. Ona se na zraku puši, privlači vodu željno i s njom se miješa u svakom omjeru. Dušična kiselina se ščvrsne kod —40°C a počinje kipjeti kod 86°, ali se kod te temperature djelomice raspada na H_2O, O i NO_2, a vrelište raste do 120·5°C. Destiliramo li koncentriranu ili vodom razblaženu dušičnu kiselinu, to će obadvije davati uz obični pritisak destilat, u kojem je 68% kiseline i 32% vode, budući da se gusta kiselina prvo raspada i tim razređuje, a razblažena opet toliko vode ispušta, dok ne postigne tu koncentraciju (i vrelište od 120°). Stoga je dušična kiselina, koja se prodaje, obično 68 postotna. Cijela se dušična kiselina proizvodi iz kupovne tako, da se ona pomiješa s konc. sumpornom kiselinom i destilira u vakuumu.

Vodom razrijeđena dušična kiselina (voda lučavka) od veće je česti rastavljena na ione, stoga je dušična kiselina veoma jaka kiselina. Ona tvori soli-nitrate, okside i nitrospojeve.

1. **Tvoridba nitrata.** Polijemo li kovine dušičnom kiselinom, rastopit će se one uz razvijanje smeđih plinova.

Kovinski oksidi, hidroksidi i karbonati rastopit će se također u dušičnoj kiselini. Tako postaju soli dušične kiseline, ili nitrati. *Budući da je dušična kiselina jednobazična, može ona tvoriti samo normalne i bazične soli:*

I	II	III
$\boldsymbol{MNO_3}$	$M(NO_3)_2$	$M(NO_3)_3$
KNO_3	$Ca(NO_3)_2$	$Bi(NO_3)_3$
$NaNO_3$	$Ba(NO_3)_2$	$Bi{=}(OH)_2$
NH_4NO_3	$Cu(NO_3)_2$	$Bi{-}NO_3$

2. **Oksidacija** pomoću dušične kiseline. Djeluje li gusta dušična kiselina na antimon ili kalaj (fosfor), razvija se, ako uzduh može pristupiti, smeđi plin, a antimon i kalaj pretvore se u bijele praške, koji su po kemijskom sastavu oksidi tih elemenata. Ovo djelovanje dušične kiseline tumači nam, zašto se, — kada kovine prelijemo dušičnom kiselinom, — ne razvija vodik, nego smeđi plinovi. Ti su smeđi plinovi postali redukcijom dušične kiseline pomoću vodika, koji se utjecajem kovina oslobađa iz jednoga dijela dušične kiseline.

Dušična se kiselina utjecajem vodika reducira do dušičnoga oksida (NO), a on daje s kisikom uzduha smeđi dušični dioksid (NO_2).

Oksidaciono je djelovanje dušične kiseline razlogom, što ugljen u njoj izgara, što se slama i drvna pilovina (terpentinsko ulje) upali, kada se namoči dušičnom kiselinom. S istoga razloga razbojadiše ona indigo, izjeda kožu i mnoge druge organske tvari i bojadiše ih žuto (pokusi).

Željezo, cinak, magnezij reduciraju dušičnu kiselinu na N_2O i na NH_3. Smjesa od željeznoga praška i sumporne kiseline reducira dušičnu kiselinu do amonijaka. Imade i bakterija, koje mogu reducirati nitrate.

3. **Tvorba nitrospojeva.** Na mnoge organske tvari djeluje dušična kiselina tako, da zamijeni u njima vodik s nitrogrupom NO_2.

Ovakova se radnja zove nitriranje; proizvodi, koji nastaju, zovu se nitrospojevi:

$$\underset{\text{benzol}}{C_6H_6} + HNO_3 = \underset{\text{nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + H_2O.$$

Za tehničku je praksu važno, da gusta dušična kiselina (1·4) ne rastapa željezo, ali ga na površini tako promijeni (pasivno željezo), da se ono ne topi ni u razblaženoj kiselini. — Stoga se u kotlovima od livenoga željeza mogu izvesti radnje s dušičnom kiselinom. — Ovo pasivno stanje prestaje, ako se površina takova željeznog predmeta izgrebe s nepasivnim željezom ili ako se obje vrste željeza stave skupa u razblaženu kiselinu.

Dušična se kiselina i nitrati (ion NO_3) dokazuju ovako: 1. Dušična kiselina ili rastopina nitrata pomiješa se sa sumpornom kiselinom, a na tu se smjesu oprezno nalije vodena rastopina zelene galice, a da se kapljevine ne pomiješaju. Gdje se obje kapljevine dotiču, pojavit će se smeđi pojas.

Reakcija se tumači ovako: Dušična kiselina oksidira ferosulfat (zelenu galicu) na ferisulfat, a od nje postaje dušični oksid. Suvišna rastopina zelene galice apsorbira dušični oksid i bojadiše se njim smeđe.

2. Učin s rastopinom indiga može također služiti za prepoznavanje dušične kiseline.

3. Male količine dušične kiseline ili nitrata (na pr. u pitkoj vodi) dokazuju se difenilaminom. Rastopina se difenilamin-sulfata obojadiše i s tragovima HNO_3 intenzivno modro.

Dušična se kiselina upotrebljava za proizvođenje sumporne kiseline, za izjedanje i rastapanje kovina [razvodnjena dušična kiselina (lučavka) za lučenje zlata od srebra], u industriji katranskih boja, za proizvođenje mnogih praskavih tvari i dr.

Dušični pentoksid, N_2O_5.

(Anhidrid dušične kiseline.)

Pomiješa li se gusta hladna dušična kiselina s fosfornim pentoksidom, to on dušičnoj kiselini uzima elemente vode:

$$2\,HNO_3 - H_2O = \boldsymbol{N_2O_5} \text{ ili } 2\,HNO_3 + P_2O_5 = 2\,HPO_3 + \boldsymbol{N_2O_5}.$$

Grijemo li iza toga smjesu oprezno, destilirat će spoj sastava N_2O_5, koji se u predloški izledi u sjajnim prizmatičnim lecima bez boje. Ovi se leci tale kod 30°C. Na svjetlosti i kod obične temperature raspadaju se lagano, a brzo i često uz eksploziju kod 40°—50° C.

$$N_2O_5 = 2\ NO_2 + O.$$

S vodom se dušični pentoksid naglo spaja u dušičnu kiselinu, zato se i zove *anhidrid dušične kiseline.*

$$N_2O_5 + H_2O = 2\ HNO_3.$$

Proizvodi redukcije dušične kiseline.

Dušični oksid, *NO.* Djelovanjem kovina na dušičnu kiselinu uz pristup uzduha nastaju smeđe pare, koje su proizvodi redukcije dušične kiseline, a i djelovanja uzduha. Te su pare različita kemijska sastava po uvjetima, kako su nastale.

Polije li se na pr. bakarni lim u staklenoj tikvici sa slabo razrijeđenom dušičnom kiselinom, to se bakar rastapa, a razvija se plin, koji je spočetka smeđe obojen, kasnije je bez boje. Taj se plin u doticaju sa zrakom odmah oboji smeđe. On se zove dušični oksid. (Pokus.)

$$Cu + 2\ HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2 \quad \ldots\ldots \text{I.}$$
$$2\ HNO_3 + 3\ H_2 = 2\ \mathbf{NO} + 4\ H_2O \quad \ldots \text{II. ili}$$
$$3\ Cu + 8\ HNO_3 = 2\ \mathbf{NO} + 3\ Cu(NO_3)_2 + 4\ H_2O \quad \text{III.}$$

Dušični je oksid plin bez boje. Uz jaki pritisak i ohlađivanje može se zgusnuti u kapljevinu. U doticaju s uzduhom ili kisikom odmah posmeđi, jer prelazi u NO_2:

$$NO + O = NO_2$$

U vodi se gotovo ne topi; rastopina zelene galice apsorbira znatne množine toga plina bojadišući se njime tamno smeđe do crno. Na tome se osniva reakcija na dušičnu kiselinu sa zelenom galicom i sumpornom kiselinom.

Uz obične prilike ne podržava dušični oksid gorenje. Ugriju li se neke zapaljive tvari *(K, P)* jače, pa se onda stave u *NO*, izgorjet će u njemu. Zapali li se smjesa od *NO* s parama od CS_2, izgorjet će modrim plamenom, iz kojega izlazi mnogo zrakâ, koje kemijski intenzivno djeluju. (Pokus.)

Dušični dioksid, NO_2 i **dušični tetroksid,** N_2O_4. Dušični tetroksid postaje, ako se *NO* pomiješa sa *O*, a dobiveni smeđi plin jako ohladi (— 10° C), kao svijetlo žuta kapljevina, koja se kod niže temperature (— 20° C) ledi u lece bez boje, sastava N_2O_4:

$$2\ NO + O_2 = \mathbf{N_2O_4}.$$

Ako se kapljevina umjereno grije, bojadiše se ona sve jače žuto, a onda se pretvori u smeđ plin, sastava NO_2. Molekuli dušičnoga tetroksida raspadaju se iznad 150° C posvema na molekule dušičnoga dioksida.

Takav raspad kemijskoga spoja utjecajem topline zove se, kako je poznato, disocijacija toplinom. Važno je kod toga, da se rastavljeni (disocijirani) dijelovi spoja ohlađivanjem opet sastave u izvorni spoj: $N_2O_4 \rightleftarrows 2\ NO_2$.

NO_2 postaje i disocijacijom dušične kiseline utjecajem topline i svjetlosti. Namjesto slobodne kiseline zgodnije je uzeti nitrat, da se izluči djelovanje vode:

$$Pb(NO_3)_2 = 2\ \mathbf{NO_2} + PbO + O,$$

jer je time isključena mogućnost regenerisanja dušične kiseline. Kada naime voda i kisik pri običnoj temperaturi djeluju na NO_2, onda nastaje dušična kiselina:

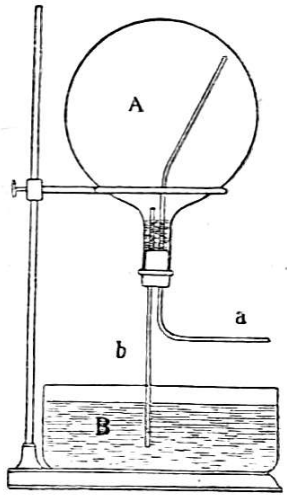
$$2\ NO_2 + H_2O + O = 2\ HNO_3 \quad \ldots \text{I.}$$

Budući da se dušični dioksid opet može sastaviti iz dušičnoga oksida i kisika:

$$2\ NO + O = 2\ NO_2 \quad \ldots\ldots \text{II.},$$

to se može po ovim dvjema reakcijama dušični oksid (dobiven redukcijom dušične kiseline) opet pretvoriti (oksidirati) u dušičnu kiselinu (regeneracija).

Pokus: Iz dušične kiseline pomoću bakra razvijeni dušični oksid (sl. 32.) vodi se u tikvicu (A), zatim se kroz cijev a uvodi kisik. Nastaje NO_2, koji sa *O* i vodom tvori HNO_3. Koliko nestaje plina, toliko nadolazi vode kroz cijev b. Tekućina u tikvici pokazuje reakcije dušične kiseline.



Sl. 32.

Dušični trioksid, N_2O_3.

Uvodi li se dušični oksid u kapljeviti N_2O_4 (kod — 20° C) onda nastaje modra kapljevina, kojoj je vjerojatni kemijski sastav N_2O_3:

$$N_2O_4 + 2\ NO = 2\ \mathbf{N_2O_3}.$$

Ta se kapljevina već kod — 2° C počinje rastvarati, a slabo ugrijana brzo se opet raspada na dušični oksid i dioksid tako, da N_2O_3 u plinovitom stanju ne postoji. Pomiješa li se ona modra kapljevina s malom količinom hladne vode, reagirat će kiselo, jer je nastala rastopina dušičnate kiseline:

$$N_2O_3 + H_2O = 2\ \mathbf{HNO_2}.$$

Dušičnata kiselina, HNO_2 sama nije poznata, Vodena se rastopina dobiva, ako se hladnoj veoma razrijeđenoj rastopini nitrita dodaje sumporne kiseline. Iz te vodene rastopine ne može se izlučiti dušičnata kiselina, a da se ne rastvori. I u vodenoj rastopini prelazi ona vrlo brzo u dušičnu kiselinu, pogotovo u prisutnosti oksidacionih sredstava.

Soli dušičnate kiseline MNO_2 *zovu se nitriti.* Oni su stalniji od same kiseline, a dobiju se redukcijom (ali i samim talenjem) nitrata.

$$KNO_3 = \mathbf{KNO_2} + O;\ KNO_3 + Pb = \mathbf{KNO_2} + PbO.$$

Nitriti su topivi u vodi.[1]) Njihove vodene rastopine apsorbiraju kisik iz zraka; od nitrita tim postaju nitrati.

Nitriti se dokazuju ovim reakcijama: 1. Preliju li se nitriti jakom sumpornom kiselinom, razvijat će se odmah smeđi plin. — 2. Pomiješa li se vodena rastopina s nešto jodkalija, škrobnoga ljepka i razrijeđenom sumpornom kiselinom, nastat će kapljevina modre boje. Sumporna kiselina oslobodila je dušičnatu kiselinu, a ova je izlučila iz *JK* jod, koji sa škrobom daje modru boju. — 3. Rastopina kalijskoga permanganata gubi boju, ako dolazi u doticaj sa HNO_2.

[1]) Osim $AgNO_2$.

Dušični oksidul, N_2O. Taj se kemijski spoj može poput dušičnoga oksida dobiti redukcijom dušične kiseline, na pr. ako *Zn* djeluje na veoma razrijeđenu dušičnu kiselinu:

$$4\ Zn + 10\ HNO_3 = N_2O + 4\ Zn(NO_3)_2 + 5\ H_2O.$$

Obično se proizvodi grijanjem amonijskoga nitrata:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Dušični je oksidul plin bez boje ugodna mirisa, oslasna ukusa. Lako se zgusne u kapljevinu. U hladnoj vodi topi se prilično. Na crvenom usijanju raspada se na *N* i *O*, stoga taj plin podržava gorenje.

Pokusi: Treščica, koja tinja, u njemu se upali; fosfor i t. d. gore u njemu lakše i sjajnije, nego li u uzduhu, jer u njemu imade više (36⅓%) kisika. Zapalimo li smjesu od H_2 i N_2O, izgorjet će uz eksploziju. Pomiješan sa kisikom ili sa zrakom ne stvara smeđih pará. (Razlika između *NO* i *O*.)

Udiše li se dušični oksidul, to se s početka pojavljuje ugodno i veselo čuvstvo omamljenja. Nakon 2—4 minute opaja i onesvijesti čovjeka. (Opojni ili rajski plin.) Veće su količine smrtonosne.

Smjesa od N_2O i *O* služi u kirurgiji i zubarima, ali se sada malo kad upotrebljava.

Ugljik (Carbonium), C = 12.

Ugljik se nalazi u prirodi slobodan i u veoma mnogim kemijskim spojevima.

Slobodni (elementarni) je ugljik ili uleđen ili amorfan. Uleđene su vrste ugljika *dijamant* i *grafit*. Budući da se dijamant ledi u teseralnom, a grafit u heksagonskom sustavu, to je ugljik dimorfna tvar.

Od prirodnih spojeva ugljika najvažniji su *ugljični dioksid* i *karbonati*, zatim spojevi s vodikom, koji se na pr. nalaze u kamenom ulju i razne vrste ugljena. *Svi biljni i životinjski spojevi sadrže ugljika.* Osim toga poznata je ogromna množina umjetnih spojeva ugljika[1]). Za sve tako zvane organske spojeve ugljik je karakteristični elemenat.

Dijamant ili **alem.** Dijamant se ledi u oblicima teseralnoga sustava[2]), a kala se po plohama osmerca. Leci su mu često hrapavi i svinutih ploha. Veoma je tvrd, osobito na prirodnim bridovima i uglovima; u Mohsovoj skali tvrdoće on je 10. stupanj. Obično je proziran (bistar) i bez boje, no ima i bojadisanih (sivih, smeđih, zelenih, žutih, ređe crvenih, modrih i crnih) vrsta. Alem lomi svjetlost jako, a to je uzrokom, da se brušeni dijamant (u obliku rozete ili briljanta) krasno sjaji, da sipa vatru i da blješti

[1]) Do sada je poznato oko 150.000 ugljikovih spojeva.

[2]) I to u osmercima i četrdesetosmercima.

u bojama duge. Dijamant slabo vodi toplinu, a munjine ne vodi. Tare li se, postaje sam munjevit.

Da je dijamant čisti ugljik, dokazuje se tako, da se on žari na zraku ili u kisiku. Tu dijamant sagori na ugljični dioksid (Lavoisier 1773.), a ne ostavlja gotovo nikakova pepela. (Obojeni dijamanti jedva 0·2%.) Žari li se dijamant u prostoru praznom od zraka, prelazit će u grafit. Rastopi li se čisti ugljik u rastaljenom željezu, kristalizirat će se iz te rastopine, ako se naglo hladi, sitni leci dijamanta. (Moissan, umjetni dijamanti 1893.)

Dijamant služi kao uresni kamen (juvel), a poradi svoje velike tvrdoće za brušenje drugoga tvrdoga kamenja, za bušenje pećina i za rezanje stakla.

Dijamant se prodaje po težini. Ta se težina izrazuje u karatima. (1 karat = 205 mg.). Cijena se određuje prema čistoći i veličini kamena. Kod manjih dijamanta pomnoži se za dobivanje cijene temeljna cijena jednoga karata s drugom potencijom broja karata. Za veće dijamante plaćaju se izvanredne cijene.

U prirodi imade malo nalazišta dijamanta, a i tamo se nađe tek u malim množinama. Najvažnija su nalazišta u Istočnoj Indiji, Braziliji, Kapskoj zemlji i Uralu.

Grafit. Grafit se ledi ili u tamno sivim mekanim, brišljivim heksagonskim listićima, masna sjaja i opipa, ili je zrnat. Dobar je vodič munjine. U običnim se rastapalima ne topi. Žari li se grafit na zraku, izgorjet će i on u ugljični dioksid, no teže od dijamanta. Grije li se grafit s dušičnom kiselinom i kalijskim kloratom, postat će od njega žuta uleđena *grafitna kiselina.*

Grafit je u prirodi češći od dijamanta. Imade ga u Českoj (Buđejovice), u Moravskoj, Štajerskoj, kod Pasova, u Engleskoj (Borowdale), u Kaliforniji, Sibiriji, na Grönlandu, na otoku Ceylonu i dr.

Umjetna proizvodnja grafita lakša je, nego li proizvodnja umjetnih alema. On postaje uvijek, ako se rastaljeno s ugljikom zasićeno željezo (rastopina ugljika u željezu) polagano ohladi. Stoga se nalazi i u sivom sirovom željezu, iz kojega se rastapanjem samoga željeza u dušičnoj kiselini izolirati može.

Grafit služi za proizvođenje olovaka, a poradi toga, što se ne tali, prave se od njega lonci za talenje kovina (Pasovske taljike). Njime se mažu željezni predmeti, da ne bi za'rđali (željezne peći, grafitirani papir za šivaljke), a mažu se njim i neki strojevi. U galvanoplastici služi kao tanak pokrov takovim predmetima, koji sami ne bi vodili munjine.

Amorfni ugljik nalazi se sitno razdijeljen katkada u rulji i bljesniku, kao tako zvani *grafitoid* ili *šungit.* Može se na različit način proizvesti, na pr. ohlađivanjem plamena, koji čađe, žarenjem nekih organskih spojeva bez pristupa zraka (pougljivanjem šećera ili škroba); redukcijom ugljičnoga dioksida s kalijem ili magnezijem. Tako dobiveni amorfni ugljik još nije kemijski čist, pa se stoga još pere izmjenice lužinom, vodom i solnom kiselinom, a napokon se žari u struji klora.

Čisti amorfni ugljik crna je tvar bez ukusa i mirisa, specif. težine 1·2—2, koja se ne topi u običnim rastapalima. Topi se jedino u staljenim

kovinama, osobito u staljenom željezu, a kraj toga prelazi u grafit. U jakoj žari izgara bez plamena na ugljični dioksid, i to lakše od dijamanta i grafita. Hlapi tek u najvišoj poznatoj temperaturi, ali se prije toga ne stali. Sublimat je grafit. Lako se spaja s kisikom, stoga je izvrsno reduktivno sredstvo.

Toplinom, koja se razvija, kada 1 *kg* ugljika izgara, možemo ca. 80 litara vode od 0° ugrijati do vrelišta; točnije kažemo, da 1 *kg* ugljika razvija kod izgaranja 8080 kalorija.

Za običnu porabu ne zahtijeva se, da je amorfni ugljik apsolutno čist, stoga se obično odustaje kod njegova priređivanja od gore opisanoga načina čišćenja. Od gotovo čistoga amorfnog ugljika sastoje na pr. čađa i plinski ugljen.

Čađa. Stavimo li u svijetli plamen, što se dimi, (a taj nastaje nepotpunim izgaranjem tvari, koje obiluju ugljikom), hladan predmet (lim i dr.), to se na njemu naskoro uhvati vanredno sitan prašak meka opipa — čađa. Tako se nepotpunim izgaranjem lanenoga ulja dobiva čađa, ako se dim provodi kroz poduže cijevi ili vreće. Od te čađe prave tiskarsko crnilo. Od čađe sezamova ulja pravi se u nas i u Kini tuš.

Plinski ugljen. Kada se kameni ugljen u retortama suho destilira, nastaju hlapivi ugljikovodici, koji se rastvaraju u doticaju s usijanim stijenama retorte. Izlučeni amorfni ugljik hvata se čvrsto poput kore na nutarnjoj strani retorte; siv je poput grafita, sjajan, veoma tvrd, sitno porozan a dobar vodič munjine, pa se stoga upotrebljava u obliku ploča i štapića u elektrotehnici.

Molekul ugljika sastoji se od velikoga broja atoma. Koliki je taj broj, još se ne zna, ali se znade, da u molekulu amorfnoga ugljika mora biti više od 12 atoma, a naslućuje se (po otporu naprama raznim agencijama), da molekul amorfnoga ugljika imade najmanji, a molekul dijamanta najveći broj atoma.

Mnogi drugi nekovni elementi pojavljuju se također u raznim alotropijskim modifikacijama, ali nigdje nijesu fizikalne razlike tako očite kao kod ugljika, gdje je na pr. grafit jedna od najmekanijih, a alem opet najtvrđa od sviju tvari. Pored svega toga ipak imadu te modifikacije mnogo zajedničko. Sve su one bez mirisa i ukusa, u običnim se rastapalima ne tope, netaljive su i vatrostalne, ako zrak, dok se žare, nema pristupa. Uz pristup uzduha izgore na ugljični dioksid. Ovo se izgaranje vrši uz eksploziju, ako sitno razdijeljeni ugljik ima dovoljnu množinu kisika uza se. (Eksplozije ugljena praha u ugljenicima.)

Neko su se vrijeme stoga upotrebljavale za lomljenje kamenja (u tunelima) patrone od ugljenoga praška i pamuka, koje su se prije porabe namočile kapljevitim uzduhom.

Ugljik sastavlja s vodikom, kisikom i dušikom glavne sastavne dijelove životinja i biljaka. Suho drvo na pr. sastoji se u glavnome od staničevine. Njezin se kemijski sastav izrazuje formulom: $C_6H_{10}O_5$. U protoplazmi

imade osim ovih elemenata još i dušika i sumpora. Izvrgnu li se takove tvari dosta visokoj temperaturi, a da uzduh ne može da pristupi, to se one raspadaju; izlaze plinovi, a zaostaju krutine, koje su veoma bogate na ugljiku. Tali li se izvorni materijal kod toga postupka, nastat će rahli rupičavi (mjehurasti) ugljen (iz krvi, mesa, kože, sladora i t. d.); ako se on ne tali, nastaje gust ugljen (drveni i koštani ugljen); po srijedi stoje koksi.

Koksi se dobivaju kao nuzgredni proizvod kod proizvođenja rasvjetnoga plina. Za metalurgijsku potrebu ti su koksi premekani i presitni, pa se u posebnim koksovnicama prave t. zvani koksi za talionice, koji su tvrdi, te izdrže velik pritisak, a da se ne zdrobe.

Koksi su sivi, sjajni, tvrdi, šupljikavi, izgaraju teško, ali daju jaku vrućinu; stoga služe poglavito kao gorivo u (keramijskim i metalurgičkim) tvornicama.

Drveni ugljen. Drveni se ugljen dobiva u velike pougljivanjem drva. Ugljenisanje vrši se ili u velikim gomilama ili zgodnije u pećima ili retortama, pa se u tom slučaju plinoviti i kapljeviti proizvodi rastvorbe drva (drveni spirit, ocat, katran i t. d.) hvataju u zgodne sprave (suha destilacija). Drveni je ugljen tvrd i porozan, on zvoni, kad njime udarimo o tvrde predmete, a pokazuje strukturu drva, od kojega je dobiven. On apsorbira velike množine plinova, upija boje i mirise. Zato se ugljenom čisti špirit od patoke, a smrdljiva voda izgubi smrad i boju, ako se procijedi kroz ugljen.

Drveni ugljen prječi gnjilenje organskih tvari, stoga se na pr. drveni stupovi izvana pouglje, prije nego li će se zakopati u zemlju; voda se na brodovima čuva u bačvama, koje su iznutra pougljene. Zapalimo li drveni ugljen, to on sagori bez plamena i ostavlja veoma malo (1·3—2%) pepela. Stoga je u industriji vrlo cijenjeno gorivo. U njemu imade 87—91% ugljika.

Koštani ugljen ili *spodij* dobiva se žarenjem kostiju, a da zrak ne može da pristupi. Dobivena crna tvar imade uz 10% ugljika oko 90% pepela (od prilike 84% kalcijskoga fosfata i 6% kalcijskoga karbonata), koji se ispiranjem sa solnom kiselinom može odstraniti, jer se fosfati i karbonati u toj kiselini rastope.

Koštani je ugljen porozniji od drvenoga, pa zato i apsorbira neke tvari (na pr. boje, plinove, grke tvari) jače, nego li drveni ugljen. U tvornicama sladora upotrebljavaju spodij za razbojadisanje rastopine sirova šećera. Slična svojstva imade i ugljen od mesa i od krvi. Pougljivanjem krvi sa sumpornom kiselinom prave skupocjeno umjetno gnojivo.

Ugljevlje. U zemaljskoj kori nalaze se velike množine ugljikom bogatih prirodnina, koje su postale poglavito iz biljnoga materijala procesom rastvorbe, koji je sličan umjetnom pougljivanju. Ako naime biljke budu prekrivene neprobojnim slojevima zemlje ili ako dolaze pod vodu, to se one rastvaraju slično kao kod suhe destilacije tako, da postaju plinovi (zemni

plin, močvarni plin), kapljevine (kameno ulje), a zaostatak je to bogatiji na ugljiku, što duže rastvorba traje. Na taj način postaje još i danas treset (ispod 60% *C*), tako je postao mrki (ispod 70% *C*) i kameni ugljen (do 90% *C*), pa i antracit (do 96% *C*).

Ugljevlje služi ili direktno ili indirektno kao gorivo, pa i kao sredstvo za proizvodnju koksa i rasvjetnoga plina, za redukciju i u nekim vrstama plinskih motora.

Na godinu se vadi oko 850 milijuna tona ugljena iz zemlje.

Spojevi ugljika.

Broj spojeva s ugljikom vanredno je velik, pa se zato o njima govori posebno u kemiji ugljikovih spojeva ili u organskoj kemiji. U anorganskoj kemiji promatrat ćemo samo najjednostavnije spojeve ugljika s vodikom, kisikom i sumporom.

Kod obične temperature spaja se ugljik samo sa fluorom, tu nastaje CF_4. S vodikom se ugljik spaja neposredno u acetilen C_2H_2, ako vodik struji na veoma usijani ugljik (električni luk). Uz slične uvjete spaja se i s klorom. S kisikom se spaja ugljik u CO i u CO_2 prema tome, da li je temperatura visoka ili niža. Vodimo li pare sumpora preko usijanoga ugljena, nastat će CS_2, ugljični sulfid. S dušikom tvori ugljik cijan CN. Elementi *P, As, Sb* te *Bi* ne spoje se direktno s ugljikom. Silicij i ugljik spoje se u žari električne peći u CSi = karborundum. S mnogim kovinama *(Ca, Fe, Al)* daje ugljik karbide.

Ugljik i vodik.

Ugljik stvara s vodikom čitave nizove spojeva. Tako je kameno ulje smjesa raznih ugljikovodika. Najjednostavniji su ugljikovodici: metan, etilen i acetilen.

Metan, CH_4 postaje svagdje, gdje se organske tvari rastvore bez pristupa zraka; stoga izlazi iz močvara, izvire iz pukotina zemlje u blizini nalazišta petroleja, nalazi se u plinovitim proizvodima suhe destilacije organskih tvari, pojavljuje se često u rudnicima uz kameni ugljen i u vulkanskim plinovima.

Metan se može proizvesti, ako vodimo smjesu od sumpornoga vodika i ugljičnoga sulfida preko usijanoga bakra (Berthelot):

$$2\ H_2S + CS_2 + 8\ Cu = 4\ Cu_2S + \boldsymbol{CH_4};$$

ili pako žarenjem smjese od natrijskoga acetata (soli octene kiseline) i natron-vapna (vapna, koje je gašeno lužinom):

$$NaC_2H_3O_2 + NaOH = \boldsymbol{CH_4} + Na_2CO_3.$$

Aluminijski karbid razvija s vodom i sa solnom kiselinom metan:

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O = 3\ \boldsymbol{CH_4} + 4\ Al(OH)_3;$$
$$Al_4C_3 + 12\ HCl = 3\ \boldsymbol{CH_4} + 4\ AlCl_3.$$

Metan je plin bez boje i mirisa (spec. tež. 0·56), gori slabo svijetlim modrikastim plamenom a izgara na CO_2 i H_2O:

$$CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O.$$

Pomiješa li se metan s kisikom (1 : 2) ili sa zrakom (1 : 10), to se dobiva smjesa, koja eksplodira, kada se zapali. Metan se raspada tek na bijelom usijanju na *C* i *H*. Miješa li se metan s klorom (1 : 2), pa se smjesa izvrgne utjecaju sunčane svjetlosti, eksplodirat će:

$$CH_4 + 2\ Cl_2 = C + 4\ HCl.$$

Eksplozije u ugljenicima prouzrokuju često same smjese metana sa zrakom, a katkada se te eksplozije prenose i na ugljeni prašak, koji lebdi u zraku, pa onda zahvataju ogromne dimenzije.

Etilen, C_2H_4 postaje također kod rastvorbe organskih tvari bez pristupa zraka. Stoga ga imade u rasvjetnom plinu, u plamenu svijeća, petroleja i dr.

Etilen se može proizvesti iz vinovice (žeste), kojoj pomoću guste sumporne kiseline oduzimljemo elemente vode:

$$C_2H_6O - H_2O = \boldsymbol{C_2H_4}.$$

Etilen je plin bez boje, oslasna mirisa, spec. tež. 0·97.

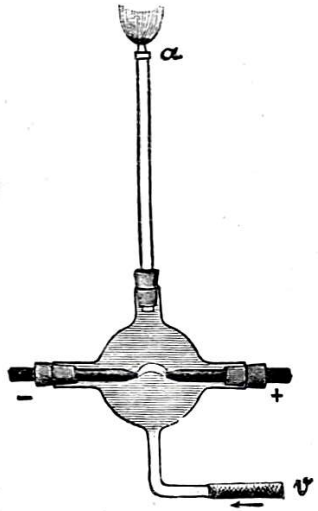
Koncentrirana sumporna kiselina apsorbira veliku količinu toga plina; ona se s njime adira. Isto tako adiraju se s etilenom halogeni elementi, pa tako nastaju spojevi $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$ i t. d. *Zapaljen gori etilen svijetlim plamenom.* Na crvenom usijanju raspada se na CH_4 i *C* (na pr. u svijeći); na bijelom usijanju na *C* i *H* (na pr. u retortama). Pomiješa li se etilen s kisikom (1 : 3) ili s uzduhom (1 : 15), prasnut će smjesa, kada se zapali:

$$C_2H_4 + 3\ O_2 = 2\ CO_2 + 2\ H_2O.$$

Acetilen, C_2H_2. Sinteza toga ugljikovodika je poznata (str. 60). Uveliko se on proizvodi od kalcijskoga karbida i vode:

$$CaC_2 + 2\ H_2O = Ca(OH)_2 + \boldsymbol{C_2H_2}.$$

Acetilen je plin bez boje, neugodna mirisa. Upaljen gori veoma svijetlim čađavim plamenom. S kisikom ili zrakom pomiješan i onda zapaljen prasne, ako ga je u smjesi 7—83%. I s nekim kovinama čini eksplozivne spojeve.



Sl. 33.

Pokusi: 1. U kuglu[1]) od 1 *l* vodi se vodik (kod v). Kad iz plamenika (Sl. 33.), izlazi sam vodik (kod a), zapalimo ga. Sada proizvodimo pomoću ugljena u kugli električni luk. Namjesto vodikova plamena pojavit će se svijetli plamen acetilenski. Vodik se spojio sa bijelo usijanim ugljikom ugljena u acetilen. Velik dio topline električnoga luka ušao je u acetilen:

$$2\ C + H_2 = C_2H_2 - 50.000\ kal.$$

[1]) Tubulirani balon od stakla.

Acetilen je endotermičan spoj. Kad izgara, oslobađa se mnogo energije, pa stoga se ugljen puno jače usija, nego u plamenu svijeće, petroleja ili rasvjetnoga plina.

2. Kalcijski karbid puštamo padati u vodu. Razvijeni acetilen gori u otvorenim žišcima posebne konstrukcije sjajnim bijelim plamenom. Pomoću bunzenovih žižaka mogu se njime zažariti Auerove mrežice, a u Daniellovim pipcima izgara uz pomoć kisika veoma vrućim plamenom, s kojim se dva komada željeza ili druge kovine lako svariti mogu.

Upotrebljava se za rasvjetu, za loženje i za autogeno svarivanje.

Ugljik i kisik.

S kisikom tvori ugljik ove spojeve: ugljični oksid CO, ugljični dioksid CO_2 ili anhidrid ugljične kiseline, i ugljični suboksid C_3O_2.

Ugljični dioksid, $CO_2 = 44$. Ugljični se dioksid nalazi uvijek u zraku. Onamo dolazi kao proizvod vulkanske djelatnosti i svih procesa izgaranja, disanja, vrenja i truhlenja. Teži je od uzduha, pa poradi toga leži na nekim mjestima ispod zraka (tako na pr. u pasjoj špilji kod Napulja, mrtvačkoj dolini na Javi, a i u zdencima, te u pivnicama, u kojima se vrši alkoholno vrenje). Apsorbirana ga imade u vodi i to najviše u kiselicama. Vezana CO_2 imade u t. zv. karbonatima. Tako se zovu soli ugljične kiseline.

Ugljični dioksid dobiva se:

1. spaljivanjem ugljika samoga (koksi, ugljen) ili njegovih spojeva: $C + O_2 = CO_2$ (sinteza).

2. Rastvorbom karbonata:

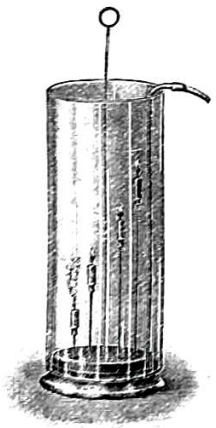
a) u žari:

$$CaCO_3 = CO_2 + CaO; \quad 2\,NaHCO_3 = CO_2 + H_2O + Na_2CO_3;$$

b) pomoću kiselina:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CO_2 + H_2O + CaCl_2.$$

Pokusi: 1. Na osjetljivu vagu metnemo stakleni valj, stavimo vagu u ravnovjesje i uvodimo CO_2 pomoću cijevi, koja seže gotovo do dna valjka. CO_2 istisnut će uzduh iz valja, a vaga će potegnuti na onu stranu, gdje je valj. — 2. Napunimo li bočicu s CO_2, ulijemo li u nju malo vode, pa zatvorimo li bočicu palcem i mućkamo li onda neko vrijeme, potegnut će palac u bočicu, jer se CO_2 rastopio u vodi. — 3 Okrenemo li valj pun CO_2 nad svjećicom, koja gori, ugasit će se. Uvodimo li CO_2 odozdo u valj, u kojem gore svjećice u različitoj visini, to će se one ugasiti redom od najdonje do najviše (Sl. 34.). — 4. U teško taljivoj staklenoj cijevi, koja je ispupčena u sredini u kuglicu, žarimo drveni ugljen i provodimo kisik. Plin uvodimo ponajprije u kušalicu, u kojoj je lakmusom modro obojena voda. Boja lakmusova preokreće se naskoro u crveno, a kad tekućinu kuhamo, povraća se modra boja. Zatim uvodimo CO_2 u bistru vapnenu vodu. Ona će se spočetka zamutiti, a nakon nekoga vremena će muteža opet nestati. — 5. U dvije umivaljke nalijemo vapnene vode, pa ih spojimo sa *Te* komadom, na koji nataknemo cijev od kaučuka tako, da uzduh, koji kroz tu cijev udišemo, mora kroz jednu umivaljku, a kad ga kroz istu cijev izdišemo, mora prolaziti kroz drugu umivaljku. Naskoro ćemo opaziti, kako se vapnena voda, u koju izdišemo zrak, jako zamuti, dok ona, kroz koju zrak udišemo, ostaje gotovo bistra. — 6. Žicu od magnezije zapalimo i utaknemo u veliku bocu, koja je puna CO_2. Stvara se bijeli MgO, a izlučuje se C (čađa).



Sl. 34.

Ugljični je dioksid plin bez boje, slaba mirisa (zabada ponešto u nos), kisela je ukusa. Spec. tež. = 1·52, to jest, on je $1^1/_2$ teži od uzduha. Ugljični se dioksid lako pretvori u kapljevinu. Kritična mu je temperatura + 31·5° C, a kritični pritisak 73 atmosfere.

Kapljeviti se ugljični dioksid proizvodi uveliko i čuva u željeznim valjcima. Ispustimo li iz obrnutoga valjka kapljeviti ugljični dioksid, to se neki dio ispari, a ostatak se skrutne u bijele pahuljice zbog gubitka topline, koju je trebao onaj dio, što se ispario (Pokus). Pomiješa li se kruti ugljični dioksid s alkoholom ili etirom, to se tom smjesom može postići znatno sniženje temperature (do — 80° C. — Pokus).

Ugljični se dioksid, kao proizvod posvemašnje oksidacije ugljika dalje ne spaja s kisikom; on ne gori niti potpomaže gorenje drugih tvari. U njemu se ne može disati, stoga treba iz prostorija (pivnica, bunara, kanala itd.), u kojima ga imade, ugljični dioksid prozračivanjem ili kemijskim sredstvima (gašenim vapnom) ukloniti prije, nego se unilazi. Udisati zrak u kojemu imade ma samo i nekoliko % ugljičnoga dioksida, veoma je pogibeljno i može biti smrtonosno. Udiše li se CO_2 u manjoj mjeri, uzrokuje glavobolju, vrtoglavicu i nesvijest.

U zelenim dijelovima biljke reducira se CO_2 uz pomoć sunčanih zraka. Tu nastaju komplicirani spojevi između C, O i H. U žari je ugljični dioksid veoma stalan, tek u visokoj temperaturi raspada se na O i CO. Neki ga elementi reduciraju na CO ili na C:

$$C + CO_2 = 2\,CO; \quad 2\,Mg + CO_2 = 2\,MgO + C.$$

U vodi se ugljični dioksid lako topi. Kod 15° C topi se u 1 *l* vode 1 *l* CO_2, uz n-puta veći pritisak topi se n-puta više. Prestaje li pritisak, izlazit će suvišak ugljičnoga dioksida uz šum (soda-voda, šampanjac i pivo). Ako je voda apsorbirala kod niže temperature CO_2, pa ta rastopina postane toplija, izlazit će iz nje također CO_2. Rastopine ugljičnoga dioksida u vodi kisela su ukusa, lakmusova boja od njih pocrveni; one dakle sadrže kiselinu: ugljičnu kiselinu.

Pokusi, da se ova kiselina dobije sama zase, nijesu uspjeli; ona se kraj toga uvijek raspada na $CO_2 + H_2O$.

Slobodnu ugljičnu kiselinu stoga ne poznajemo, ali poznajemo njezine soli, karbonate, koji nju karakteriziraju.

Djeluje li ugljični dioksid na rastopinu kalijskoga hidroksida, to postaje ponajprije spoj kemijskoga sastava K_2CO_3 (kalijski karbonat), a daljnjim utjecajem ugljičnoga dioksida nastaje spoj $KHCO_3$ (kalijski hidro-karbonat).

Iz toga se može zaključiti, da sama ugljična kiselina mora biti dvobazična i da joj pripada kemijska formula H_2CO_3. Ona tvori dva niza soli, normalne i hidro- ili bikarbonate.

Uvodi li se ugljični dioksid namjesto u lužinu u vodu vapnenicu, to će se ona isprva zamutiti, jer se obara $CaCO_3$, koji u vodi nije topiv. Uvodi li se dalje CO_2, razbistrit će se kapljevina. Spoj, koji je sada u rastopini, ne može se isparivanjem dobiti, jer se grijanjem rastopine razvija CO_2, a kapljevina se opet zamuti. Analogije radi mislimo, da se i tu stvara hidrokarbonat, koji u višoj temperaturi nije postojan.

Prijelaz topivih hidrokarbonata u netopive karbonate (kalcija, magnezija, željeza) uzrok je, da se tvrde prirodne vode zamute, kad kipe (Pokus). Rastvorba primarnih karbonata (kalcija, magnezija i željeza) vrši se i kod obične temperature, ali veoma lagano (stvaranje sige; umekšanje vode, koja teče iz vrela u potoke i rijeke).

Karbonati alkalijskih kovina tope se u vodi, reagiraju bazično i ne rastvore se, kad se žare; svi se ostali karbonati rastvore u žari na oksid i na CO_2.

Iz karbonata izlučuju gotovo sve ostale kiseline ugljičnu kiselinu, koja se uz obični pritisak i temperaturu odmah dalje raspada na anhidrid CO_2 i na H_2O. Stoga se i CO_2 sam običaje nazvati ugljičnom kiselinom.

U vodenoj rastopini djeluje ugljični dioksid na čovjeka ugodno, draži sluznice, pospješuje probavu; njemu se pripisuje svježi ukus vode.

Ugljični se dioksid upotrebljava za pripremu soda-vode, umjetnih kiselih voda i drugih pjenušavih pića, za fabrikaciju sode (po Solvayu) i olovnoga bjelila, u tvornicama sladora. Vatrogasci upotrebljuju kapljeviti ugljični dioksid kao sredstvo za pritisak u štrcaljkama, gostioničari osvježe i dižu njime pivo (bolje sa komprimiranim uzduhom). U metalurgiji trebaju također tekući ugljični dioksid.

Reakcije na ugljični dioksid. Vodi li se ugljični dioksid kroz vapnenu vodu ili baritsku vodu, to će se ona zamutiti. Pomiješa li se rastopina kojega karbonata s rastopinom koje barijske soli, sleći će se bijeli talog, koji se topi u razvodnjenoj dušičnoj kiselini. Svi karbonati razvijaju uz šum CO_2, ako se poliju kojom razvodnjenom kiselinom bilo kod obične temperature, bilo da se mora grijati.

Ugljični je dioksid u prirodi od najveće važnosti, jer se njime hrane zelene biljke. U zelenim stanicama lišća grade one pod utjecajem sunčane svjetlosti od njega i od vode druge ugljikove spojeve (škrob) a u zrak vraćaju kisik. Za tu radnju potrebna je znatna množina energije, koju zelene biljke dobivaju iz sunčane svjetlosti. Na taj način priberu biljke ne samo onu zalihu energije, koju trebaju za svoj vlastiti život, nego vrijede kao zaliha energije za sve druge organizme, jer tako postali ugljikovi spojevi, slador, celuloza, škrob i t. d. služe biljožderima a indirektno mesožderima kao hrana, i tako im podaju za život potrebnu energiju. Ljudi opet i životinje udišu kisik, oksidiraju njime razne ugljikove spojeve i vraćaju zraku ugljični dioksid, koji se još osim toga stvara kod svakoga izgaranja, pa ga biljke opet asimiliraju. Tako nam se ugljik prikazuje kao posrednik, koji preuzima energiju, što se iz sunca izlijeva na našu zemlju, te je pretvori u kemijsku energiju. Jedan dio te energije potroše biljke, drugi dio one spremaju. Ove zalihe od veće česti potroše drugi organizmi; manji se dio očuva u formi fosilnoga goriva, koje kasnije služi kao najvažniji izvor energije. Ali nije sam ugljik nosilac te kemijske energije, jer se ona ukazuje istom onda, kad se on spoji s kisikom, samo što se s kisikom obično ne računa, jer je on svuda u uzduhu, pa ga ne treba pribaviti, odnosno kupiti.

Ugljični oksid, *CO = 28.* Ugljičnoga oksida nema u prirodi, ali postaje kod mnogih kemijskih operacija. Postaje najčešće iz ugljičnoga dioksida i to ili raspadom njegovim (disocijacijom) kod visoke temperature ili djelovanjem reduktivnih sredstava na ugljični dioksid. Usijani ugljen na pr. reducira ugljični dioksid na ugljični oksid. To se događa u visokim pećima (za proizvodnju sirova željeza), a događa se često zbog preslaboga pristupa zraka i u pećima, kojima se griju sobe. Usijani ugljen reducira i vodene pare, pa se tako dobiva smjesa od ugljičnoga oksida i vodika, koja je poznata pod imenom vodeni plin:

$$C + CO_2 = 2\,\boldsymbol{CO};\quad C + H_2O = \boldsymbol{CO} + H_2.$$

Grije li se oksalna (ceceljna) kiselina sa sumpornom kiselinom, to joj potonja otimlje elemente vode, a ostatak (smjesa od CO_2 i CO) se izvija kao plin, koji se vodi u vapnenu vodu, gdje zaostaje CO_2. CO može se hvatati u pneumatičnoj kadici.

Ugljični je oksid plin bez boje i mirisa, spec. tež. 0·97, teško se zgusne u kapljevinu. U vodi je malo topiv, ali se topi u rastopini kuproklorida (kvantitativno određivanje). Kada se zapali, izgori modrim plamenom na CO_2. $CO + O = CO_2$. Smjesa od $CO + O$ eksplodira, kada se zapali. (Motori). Ugljični je oksid osobito u višoj temperaturi jako reduktivno sredstvo. Kovinske okside (na pr. Fe_2O_3, CuO) reducira ugljični oksid na kovine. CO se spaja direktno s klorom u plin $COCl_2$, a sa sumporom u COS. Isto se tako spaja neposredno s nekim kovinama na pr. kalijem, nikaljem i željezom tvoreći takozvane karbonilne spojeve $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_4$.

Ugljični je monoksid vrlo otrovan. Male količine proizvode, ako se udišu, tešku glavobolju, veće količine donose smrt.

Ugljični se oksid naime neposredno spaja s hemoglobinom crvenih krvnih tjelešaca u karbonilni hemoglobin. Udiše li se svježi zrak, prima hemoglobin kisik i stvara s njim labilni spoj oksihemoglobin. Taj oksihemoglobin predaje tijelu kisik, koji je potreban za oksidacije (stvaranje animalne topline, rad i t. d.) a kad se krv povrati u pluća, prima hemoglobin iz udisanoga zraka opet nove množine kisika. Udiše li se zrak, kojemu je primiješan ugljični oksid, onda se uz oksihemoglobin stvara i karbonilni hemoglobin i to nakon svakoga disanja više, jer se taj spoj u tijelu ne raspada, nego se nepromijenjen povraća u pluća. Tako se naskoro obustavljaju poradi nedostatka kisika sve pojave života. Ugljični oksid dolazi do čovjeka ili iz peći, u kojoj je izgaranje nepotpuno ili s rasvjetnim plinom ili kod nesreća u ugljenicima.

Ugljični se oksid dokazuje rastopinom paladoklorida, iz koje on izluči kovinu, ili spektroskopom, a kvantativno se određuje pomoću kuproklorida.

Ugljični se oksid mnogo upotrebljava za redukcije; vodeni plin, generatorski plin, plinovi, što izlaze iz zjala visokih peći i dr., sadrže također ugljičnoga oksida, pa služe kao goriva i za pogon strojeva.

Gorenje.

Svaki kemijski proces, uz koji se pojavljuje svjetlost i toplina, zove se gorenje. Kod gorenja u običnom životu sudjeluje kisik uzduha (str. 28.).

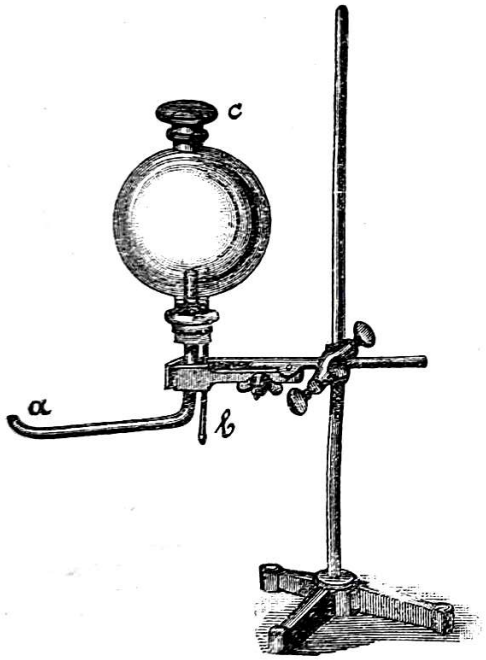
Za svako gorenje potrebno je:

1. *tvar, koja može da gori.*
2. *tvar, koja podržava gorenje* (u običnom životu kisik ili uzduh).

Ove dvije tvari zajedno s proizvodima izgaranja zovu se, dok su zažarene, u običnom životu vatra.

Ako su obje za gorenje potrebne tvari plinovi, onda podržava gorenje ona tvar, koja je prisutna u suvišku (to je obično uzduh). Ako je jedna tvar tekuća ili kruta, a druga je plin, opet je plin onaj, koji podržava gorenje.

Pokus: U staklenu kuglu (sl. 35.), koja je kod *c* zatvorena pločicom, vodimo kroz cijev *b* rasvjetni plin i zapalimo ga na kraju šire cijevi kod *a*. Tamo sad gori rasvjetni plin svijetlim plamenom, a uzduh podržava gorenje. Maknemo li pločicu, povući će se kroz širu cijev plamen u kuglu, a za njim uzduh, koji ne svijetlim plamenom na ušću cijevi u kugli izgara, dok rasvjetni plin podržava gorenje. Da je zbilja rasvjetni plin sada u suvišku, možemo pokazati tako, da zapalimo plin, što struji na gornji otvor kugle kod *c* u zrak, pošto smo maknuli pločicu. Sad u kugli gori zrak u plinu, a na grlu kugle plin u zraku.



Sl. 35.

Da može koje tijelo početi gorjeti, mora se prvo ugrijati do određene temperature, t. j. ono se mora zapaliti. Temperatura je zapaljenja različita; fosfor se zapali kod 60°, sumpor kod 260°, drvo kod 400°. Tvarima, koje se zapale već kod obične temperature, ne treba dovesti topline; one se zovu pirofori.

Budući da je za upaljenje uvijek potrebna temperatura zapaljenja, to će samo one tvari gorjeti bez daljega privođenja topline, kod kojih je temperatura izgaranja viša od temperature zapaljenja.

Mnoge će se tvari na uzduhu ugasiti, ako se makne izvor topline, koji ih grije, a u kisiku će moći dalje gorjeti, jer gorenje može na puno više mjesta započeti, i jer otpada djelovanje dušika, koji hladi i razrjeđuje.

Kod svakoga se gorenja proizvodi određena količina topline, toplina izgaranja, koja je uvijek ista, dok su množine gorivih tvari iste. Vrijeme, za koje se ova množina topline razvije, može biti različito, pa radi toga i temperatura izgaranja. Ona će biti to viša, što gorivo brže i u što manjem prostoru sagori.

Iz toga se vidi, koja sredstva valja upotrijebiti, da se vatra uzdrži, pospješi ili da se ugasi.

Gorenje ćemo pospješiti:

1. *ako gorivo ugrijemo ili sušimo;*
2. *ako dovodimo tvar, koja gorenje podržava u većoj mjeri* (rešetke i dimnjaci) *komprimiranu* ili *ugrijanu.*

Goruće će se tvari ugasiti:

1. *ako se ohlade do ispod temperature zapaljenja;*
2. *ako se zapriječi daljnji pristup one tvari, koja podržava gorenje.*

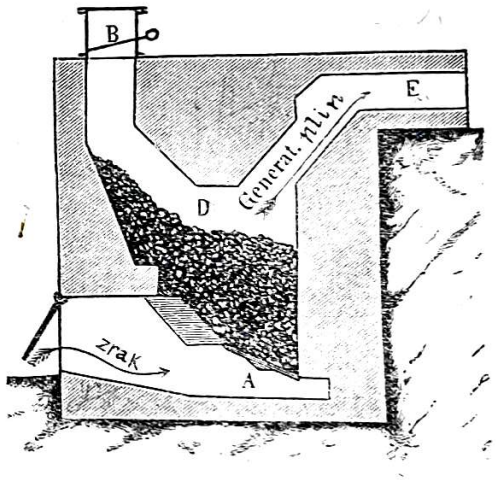
Kada gore različite tvari, opazit ćemo, da neke gore plamenom, a neke se samo zažare. Plamenom gorjet će sve one tvari, koje su ili same plinovi ili kod gorenja proizvode plinove ili pare. Plamen je gorući, zažareni plin.

Pojavima gorenja slično je disanje čovjeka i životinja, koje se također osniva na procesu oksidacije. Posrednik je kod ove oksidacije krv. Hemoglobin crvenih krvnih tjelešaca spaja se s kisikom u spoj, koji s krvlju prolazi kroz čitavo tijelo i ondje otpušta kisik. Kod te oksidacije razvijena toplina (animalna toplina) opaža se. Organi, u kojima se vrši primanje kisika, imadu zadaću pružiti udisanom uzduhu što veću površinu.

Tvari se izgaraju ili zato, da se dobiju proizvodi sagorenja ili zato, da se poslužimo toplinom ili svjetlosti, što pri tom nastaju, dakle za loženje ili rasvjetu.

Loženje. *Loženju je svrha, da se sagorijevanjem proizvodi što više topline i što viša temperatura.*

Kod direktnoga loženja ljudskih stanova razvija se toplina na onom mjestu, gdje je potrebna; kod centralnoga loženja grije se ili zrak, pa se onda vodi u pojedine prostorije ili je prenosilac topline vruća voda, nisko ili visoko napeta para, koja se kroz izolirane cijevi vodi u posebna željezna rebrasta grijala, u kojima će se ohladiti, a tako ostaviti neki dio svoje topline. Kondenzirana se voda vraća posebnim cijevima u parni kotao, gdje se opet grije, time pretvori u paru, a ova donosi nove množine topline u sobe.



Sl. 36.

U industriji pretvori se kruto gorivo često ponajprije u tako zvani generativni plin, koji onda služi za loženje.

Plinsko loženje (generativno plinsko loženje) zgodnije je od onoga s krutim gorivom, jer se može postignuti pravilniji prirast temperature i sigurnije uzdržavanje žare kod određene temperature. Uz to se i gorivo bolje iscrpe.

Generativni se plin razvija u pećima, koje se zovu generatori (Sl. 36.). U njima izgara uz dostatan pristup uzduha onaj dio ugljena, što leži na rešetki (*A*), na ugljični dioksid. Ugljični dioksid reducira se pomoću usijanoga ugljena (*D*) iznad rešeke na ugljični oksid. Ugljični oksid pomiješan s dušikom uzduha izlazi iz generatora (kod *E*) i može se po volji odvesti ili u peći s plinskim loženjem ili u motore. — Koliko na rešetki ugljena izgori, toliko se (kod *B*) dodaje tako, da je poslovanje neprekinuto.

Najvažnija su goriva: drvo i drveni ugljen, treset, mrki, kameni ugljen i antracit pa koksi; spirit, benzin i petrolej; generativni (generatorski) plin, rasvjetni plin i vodeni plin.

*

Vrijednost goriva ovisi o množini topline, što je gorivo razvije, kada sagori, i o temperaturi, koju pri tom proizvodi.

Količina topline se izrazuje u kalorijama, a određuje se pomoću kalorimetara. *Temperatura sagorijevanja mjeri se pirometrima.*

U tehničkoj praksi određuje se vrijednost goriva pokusnim isparivanjem. Njim se određuje, koliko se ugljena potroši za 24 sata, da se dobije potrebna množina vodenih para.

1 *kg* drva[1]) proizvodi kod izgaranja	3500 *kg* kal.[2])	1 m^3 rasvjetnog plina	5000 *kg* kal.
1 *kg* drvenoga ugljena	7000 „ „	1 m^3 vodika	3090 „ „
1 *kg* kamenoga ugljena[3])	6—7000 „ „		

Toplina, što je potrebna za loženje, može se proizvoditi i električnim putem. (Električna grijala).

Rasvjeta. Dok se kod loženja ide za tim, da se postigne što bolje razvijanje topline, želi se kod rasvjete umanjiti razvijanje topline, a povisiti razvijanje svjetlosti. Kod najobičnijih metoda rasvjete puno je veće razvijanje topline od razvijanja svjetlosti.

Sve tvari razvijaju svjetlost, kad se ugriju na visoku temperaturu. Ta se postizava ili pretvorbom kemijske ili pretvorbom električne energije u energiju svjetlosti.

Najprimitivnije sredstvo za rasvjetu bilo je crnogoričino drvo („luć[4]). U 3. stoljeću prije Krista počeli su (Grci i Rimljani) upotrebljavati ulje i stijenj od kudjelje. Tek u 3. stoljeću iza Krista izumljene su svijeće lojenice, voštanice, parafinke i stearinke.

Na početku 19. vijeka izumljen je (Argand) šuplji pomični pamučni stijenj, zatim staklen cilindar (Guinquet) i zaslon. Oko g. 1860. uveden je općenito petrolej.

Za javnu rasvjetu nije petrolej zadovoljio, nego se naskoro uzeo rasvjetni plin (Murdoch, Birmingham 1792.), vodeni plin, acetilen ili aëroğen (benoïd).

U zadnjim decenijama dvije su grupe izuma, koje služe rasvjeti;

Jedna iscrpljuje energiju gornćih plinova (acetilenska i Auerova žareća svjetlost), druga električnu energiju (električne žarulje i lučne svjetiljke).

Tvari, kojima se služimo za rasvjetu, jesu ili krute (loj, vosak, stearin) ili su kapljevite (ulje, spirit, petrolej) ili su pak plinovite (rasvjetni plin i t. d.).

Za umjetnu rasvjetu upotrebljavaju se najčešće plinasti ugljikovodici. U njihovu se plamenu jednako izlučuju sitne čestice ugljika (čađe), koji zažaren daje svjetlost, a kisik može pristupiti samo na površini plamena. Najvažniji je od tih ugljikovodika etilen. Na crvenom se usijanju on rastvori na ugljik i metan: $C_2H_4 = C + CH_4$, a na bijelom usijanju na ugljik i vodik: $C_2H_4 = C_2 + 2H_2$.

Pojave, koje se vrše u plamenu, što svijetli, možemo motriti na plamenu svijeće (slika 37.). U njemu se mogu razabrati četiri dijela. Tamni unutarnji dio plamena **a** čine ugljikovodici, što su postali raspadom (suhom destilacijom) rastaljenoga stearina u stijenju. Iz toga prostora možemo odvesti pomoću uske staklene cijevi neizgorjele plinove. U najdonjem dijelu plamena **d**, gdje zrak najbolje pristupiti može, izgore ugljikovodici na H_2O, CO i CO_2, zato je taj dio plamena modar i svijetli slabo. U svijetlom dijelu *b* izgaranje je nepotpuno, metan i vodik rastvorenih ugljikovodika sagore i užare sitno razdijeljeni ugljik. Metnemo li u taj dio plamena hladan predmet, začađit će se. Sažareni sitni ugljik izgori posvema tek na površini plamena u onom slabo svijetlom plaštu *c*, koji obavija cijeli plamen. Uvodi li se u plamen zrak ili kisik, prestat će svijetliti, ali postaje topliji (Bunzenov plamenik, duhaljka, Danielov plamenik — pokusi).

---

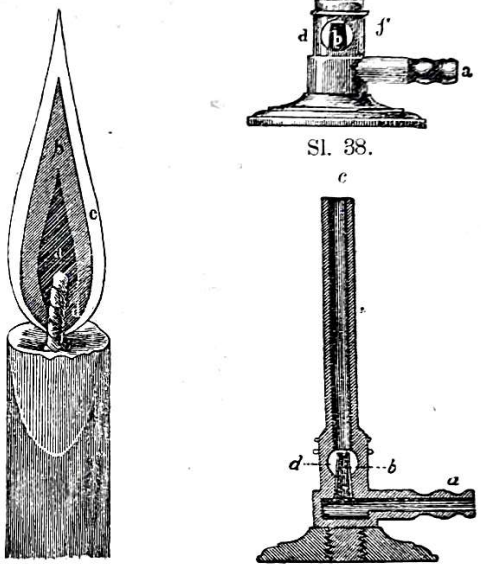
[1]) Suho i nakon odbitka pepela.

[2]) 1 *kg*-kal. = 1000 kal.; 1 kal. = 41,830.000 Erg; 1 Erg (jedinica energije) je ona množina energije gibanja, koja je u masi od 2 *g* uz brzinu od 1 *cm*.

[3]) Odračunavši množinu pepela.

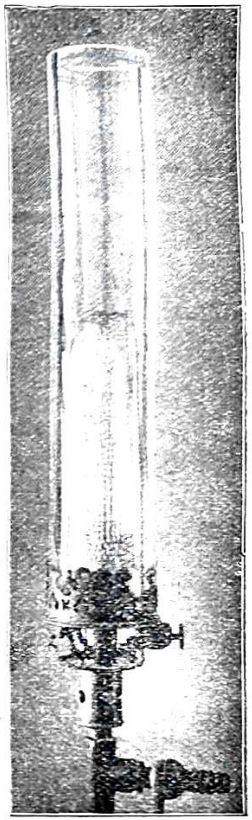
U Bunsenovu plameniku (Sl. 38. i 39.) ulazi kroz **a** na otvor **b** plin, a na postrane otvore **d**, zrak; plinska smjesa gori kod **c**. Karikom **f** mogu se otvori **d** zatvoriti ili otvoriti.

Sl. 38.



Sl. 39.

Sl. 37.

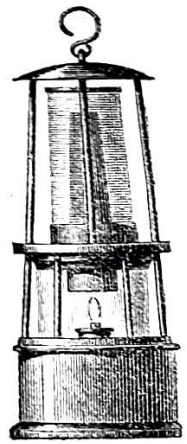


Sl. 40.

U Auerovim plinskim žaruljama (slika 40.) zažari se pomoću bunzenova plamena mrežica od nehlapivih kovinskih oksida (oksidi tora i cera).

Intenzitet svjetlosti može se povisiti povećanjem množine tvari, koja izgara, povišenjem temperature i pritiska, pa uvođenjem kisika namjesto uzduha. Indiferentni plinovi (na pr. CO_2), koji razrjeđuju plamen, snizuju temperaturu njegovu, a tim i intenzitet svjetlosti.

Isto tako snizuju kovinska pletiva temperaturu plamena, jer toplinu brzo odvode (pokus). U Davyovoj svjetiljci (Sl. 41.) mogu se plinovi, koji izvana dolaze, upaliti, ali plamen ne probija mreže, jer se na njoj ohladi tako, da ne može zapaliti plinove, što se naaze vani.



Sl. 41.

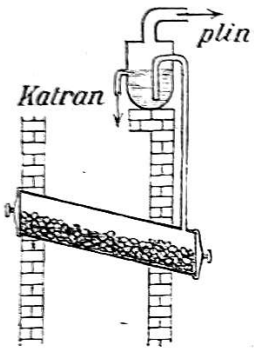
Plinovi za rasvjetu.

Plinovi, što se upotrebljavaju za rasvjetu, jesu: *acetilen, aërogen, rasvjetni plin, vodeni plin* i *uljani plin*.

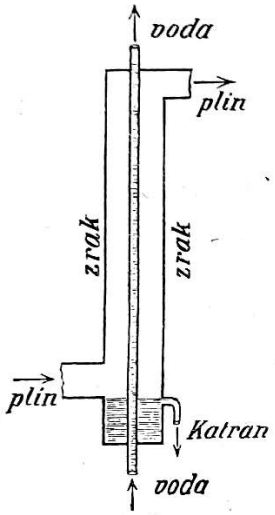
Rasvjetni plin. *Rasvjetni je plin u glavnom smjesa od vodika, metana, ugljičnoga oksida, etilena i para kapljevitih ugljikovodika.* Proizvodi se suhom destilacijom drva, posebnih vrsta kamenoga i mrkoga ugljena, ali i ulja.

Proizvodnja rasvjetnoga plina sastoji se od ovih radnja:

1. *Proizvodnja sirovoga plina* (suha destilacija ugljena). Kameni se ugljen puni u horizontalne, nagnute (Sl. 42.) ili okomite retorte od vatrostalne gline, kojih je 5 do 20 složeno u jednu peć. Retorte se pomoću generativnoga ložen ja (koksi u generatorima) drže na temperaturi od 900 do 1200° a destilacija jedne punidbe traje 4—12 sati. U velikim se gradovima destilira ugljen u komorama (na pr. 0·45 × 3 × 7 m.) od vatrostalnih opeka, kojima je pod horizontalan ili nagnut. Ostatak u retortama i komorama su koksi i retortni grafit.



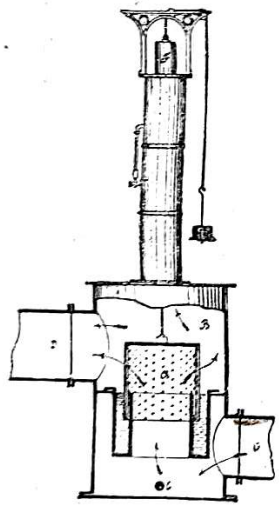
Sl. 42.

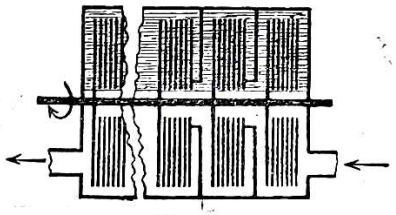


Sl. 43.

2. *Odlučivanje katrana.* Hlapivi proizvodi suhe destilacije sastoje od takovih tvari, koje se kondenziraju u tekućine, kada se ohlade, i od plinova. Oni ulaze ponajprije u predlošku ili hidrauliku (Sl. 42.), koja je ujedno vodeni zavor za pojedine retorte. Tu se odlučuju dvije vrste kondenzata: katran i plinska voda, koje se ispuštaju u jame ili rezervoare.

3. *Hlađenje.* Ekshaustor prisiše plinove u hladilo uzduhom. To je dupli valj. U prostoru između obiju valjaka struji plin; kroz unutarnji valj struji uzduh. Iz njega polazi plin u hladilo s vodom (Sl. 43., shem.).


Sl. 44.

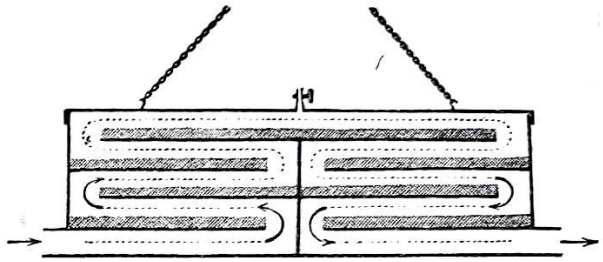

Sl. 45.

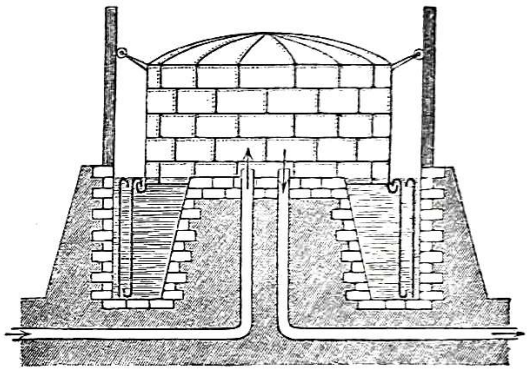
4. *Čišćenje.* Cesto se pušta plin u čistilo za katran (Pelouze, sl. 44.), u kojemu se odijele i one najsitnije čestice katrana, koje u plinu lebde, mehaničkim udarom plina o rupičavo zvono.

Zatim se iz plina vade topivi plinovi (amonijak i ugljični dioksid) pranjem s vodom u praonicima razne konstrukcije (Sl. 45.). Napokon se plin još vodi u škrinje, koje su napunjene rahlim željeznim hidratom (Sl. 46.). U njima ostaje cijan i sumporni vodik.

5. *Mjerenje.* Očišćeni gotovi plin prolazi kroz uru za mjerenje množine dogotovljenoga plina u plinospremu (Sl. 47.), a iz nje kroz ravnala za prilisak i brojač za mjerenje sveukupnoga potroška u glavnu odvodnu cijev, da se u cijevnoj mreži porazdijeli na pojedine konsumente.

1000 *kg* ugljena daje okruglo 300 m^3 plina, 650 *kg* koksa, 50 *kg* katrana i 100 *kg* amonijačne vode.


Sl. 46.


Sl. 47.

Vodeni plin. Budući da se danas velika množina rasvjetnoga plina upotrebljava za loženje i u motorne svrhe, ili se u Auerovim plamenicima izgara, stoga snaga svjetlosti toga plina nije više od tolike važnosti, pa su na mnogim mjestima uzdignute na mjesto tvornicâ rasvjetnoga plina ili s njima zajedno tvornice vodenoga plina, koje produciraju nekarburirani (ali i karburirani) vodeni plin. On $(CO + H_2)$ izgara veoma vrućim plamenom. Vodeni plin se karburira sa t. zv. plinskim uljem (frakcija petroleja), koje se u žari raspada na etilen i njemu slične ugljikovodike a s njima dobiva karburirani vodeni plin istu kaloričnu vrijednost (5000 kal), kano i rasvjetni plin, samo je nešto veće spec. težine.

Vrijednost rasvjetnoga plina ocjenjuje se po spec. težini (određenoj na temelju Grahamovoga pravila, str. 23.) i po kaloričnom efektu 1 m^3 plina. Osim toga se posebnom analizom određuje CO_2, C_2H_4, O, CO, CH_4, H_2 i N.

	spec. t.	H	CH_4	CO	C_2H_4	CO_2	N	kalorija po m^3.
na pr. rasvj. plin	0·39	49	34	8	5	2	2 %	5300
vodeni „	0·45	50·8	0·82	39·65	0·05	4·65	3·83 „	2600
karb. „ „	0·60	36·2	13·9	29·7	9·2	5·3	6·2 „	4500

Uljani plin. Kada je proces svijetljenja svijeće bio razjašnjen, kušali su suhom destilacijom masti naveliko proizvesti plinove za rasvjetu. Zgodne sirovine za produkciju toga plina jesu guste frakcije visokoga vrelišta iz katrana mrkoga ugljena i zemnoga ulja. One pršte u finom mlazu u usijane željezne retorte, tu se rastvaraju i daju plinove, koji se kod obične temperature više ne zgusnu u kapljevine. Očišćeni uljani plin sastoji od:

H (5·6 %), CH_4 (55 %), CO (9 %), $CxHy$ (30 %) = 8000 kal (po m^3).

Taj se plin obično karburira sa nešto acetilena, smjesa se utisne (pod pritiskom od 6 atm) u čelične recipijente, pa se upotrebljava ili za direktnu rasvjetu ili pomoću Auerovih žarnica ponajviše za rasvjetu željezničkih vagona.

Aerogen je s parama benzina karburirani uzduh. Upotrebljava se za rasvjetu pomoću Auerovih žarnica (Benoid) i za loženje.

Fluor[1], F = 19.

Slobodna fluora nema u prirodi. U spojevima je fluor u malim količinama veoma rasprostrt. Najvažnije su fluorne rudače talac ili fluorit, CaF_2 i kriolit, Na_3AlF_6. Nešto kalcijskoga fluorida imade u kostima (zubima, krvi, mozgu i mlijeku) sisavaca i u nekim prirodnim fosfatima.

Fluor se proizvodi elektrolizom fluornoga vodika [u kojem je poradi vođenja struje FK (30%) rastopljen] u posudama od platine ili bakra, koje se hlade na — 23° C (Moissan 1889.).

Fluor je zelenkasto-žut plin, nešto je svjetliji od klora, zadušljiva je mirisa; kod veoma niske temperature zgusne se u žutu kapljevinu. Posve čisti i suhi fluor može se čuvati i u staklenim posudama. Karakteristično za fluor je njegov izvanredni afinitet naprama vodiku i nestašica svakoga afiniteta naprama kisiku. S vodikom se fluor spaja i kod obične temperature u mraku uz pojavu eksplozije. Ovo spajanje nastaje još i kod — 210° C uz pojavu svjetlosti. Vodu rastvara fluor burno, a oslobođeni kisik pun je ozona:

$$3\,H_2O + 3\,F_2 = 6HF + O_3.$$

Fluor razvija iz klorida klor, iz bromida brom, a iz jodida jod.

S, P, Si, C, B i gotovo sve kovine zapale se u fluoru. Na zlato, platinu, a i na bakar djeluje veoma slabo (za razliku od *Cl*).

Fluorni vodik[2], *HF*.

Sintezom postaje fluorni vodik svuda, gdje se fluor sastaje s vodikom ili njegovim spojevima.

Grije li se smjesa od kalcijskoga fluorida i sumporne kiseline u olovnim ili platinenim posudama, to izlazi plin bez boje, koji se na zraku puši veoma zabada u nos, a sluznice izvanredno razdražuje i izjeda.

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2\,HF + CaSO_4.$$

Fluorni vodik je vrlo lako hlapiva tekućina bez boje, koja već kod 19·5° C vrije. Njegove su pare veoma škodljive, u većoj mjeri udisane donose smrt. U vodi se fluorni vodik rastapa lako, otopina se zove fluorovodična kiselina (40—50% *HF*). Ona se čuva u posudama od platine ili gutaperke.

U vodenoj rastopini pokazuje fluorni vodik karakter jednobazične kiseline i stvara soli — fluoride. Fluoridi alkalija mogu se spojiti s fluornim vodikom u spojeve, koji pri višoj temperaturi ispuštaju fluorni vodik.

Za tehniku najvažnije je svojstvo fluorovodične kiseline, da ona izjeda staklo, to jest, da silikate stakla pretvara u fluoride, a sam SiO_2 u plinoviti SiF_4:

$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O.$$

Poradi toga ne može se fluorovodična kiselina držati u staklenim posudama, ali se s njom izjedaju u staklo raznolike šare i slike, dok u analitičkoj kemiji služi za rastvorbu onih silikata, koji se drugim kiselinama rastvarati ne mogu. Na istoj toj reakciji osniva se i prepoznavanje fluornih spojeva.

[1]) Elementi *fluor, klor, brom i jod* zovu se halogeni, jer sami s kovinama tvore soli.

[2]) U vodenoj su rastopini molekuli H_2F_2.

Klor, Cl = 35·5.

Slobodna klora nema u prirodi, ali su zato njegovi spojevi s kovinama — kloridi — vrlo rašireni.

Najvažniji klorid jest natrijski klorid *NaCl*. Njega imade u golemim množinama kao slankamena, a rastopljen je u morskoj i u slanim vodama.

Klor se proizvodi gotovo uvijek od kuhinjske soli ili slankamena.

Djeluje li sumporna kiselina na kuhinjsku sô, kako to na pr. u tvornicama sode na veliko biva, to se tvori hlapiv spoj vodika s klorom: klorni vodik, koji se lako rastopi u vodi. Vodena rastopina klornoga vodika dolazi u promet pod imenom solna kiselina.

Rastvorbom solne kiseline dobiva se klor.

Rastvorba može biti:

1. direktna, na pr. kod elektrolize solne kiseline:

$$HCl = H' + Cl' \quad \text{ili}$$

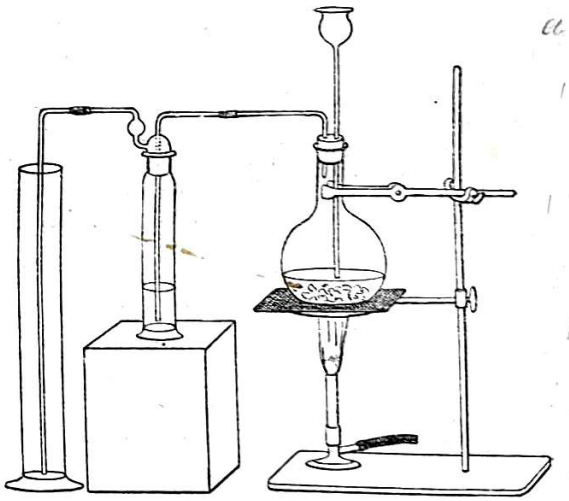
2. indirektna i to pomoću kisika. Kisik se uz zgodne uvjete (djelovanje masâ) spaja s vodikom klornoga vodika u vodu, a klor se tim oslobađa:

$$O + 2\,HCl = Cl_2 + H_2O.$$

Sve metode, po kojima se klor dobiva, idu zatim, da se vodik klornoga vodika oksidacijom rastavi od klora. Kao sredstva za oksidaciju vodika mogu se uzeti:

a) kisik uzduha (Deacon). Smjesa od 60% uzduha i 40% klornoga vodika struji kroz cijevi, u kojima se modrom galicom namočeni plovni kamen žari do 430° C. (Modra galica djeluje kao katalizator.) Klor, koji se dobiva, nije čist, nego je pomiješan s dušikom uzduha;

b) razna oksidaciona sredstva, na pr. kalijski klorat, kalijski bikromat, dušična kiselina, a najčešće surikamen (MnO_2). (Sl. 48. Pokus):



Sl. 48.

$$MnO_2 + 4\,HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2\,H_2O.$$

Namjesto gotove solne kiseline može se uzeti smjesa od kuhinjske soli i sumporne kiseline:

$$2\,NaCl + 2H_2SO_4 + MnO_2 = Cl_2 + H_2O + Na_2SO_4 + MnSO_4.$$

Uzima li se kano oksidaciono sredstvo MnO_2, to se nastali manganoklorid može opet pretvoriti u MnO_2, ako se izmiješa s vapnom i izvrgne utjecaju zraka. (Regeneriranje — Weldon.)

Sada se naveliko mnogo klora proizvodi elektrolizom natrijskoga (ili kalijskoga) klorida.

Pokusi s klorom: 1. Treščica koja gori, ugasit će se u kloru. — 2. Oko donjega kraja spiralno savijene žice od žute mjedi motamo listić lažnoga zlata, onda spustimo žicu u valjak, koji je pun klora. Listić se usija, a odmah zatim i žica, koja izgori uz vrcanje iskara. Nalijemo li tada u valj nešto vode, rastopit će se nastali kloridi modrom bojom. — 3. Na uzduhu zapaljeni vodik gori u kloru dalje; proizvod izgaranja je klorni vodik. — 4. U tamnom prostoru punimo staklene kuglice (25 cm^3) smjesom od vodika i klora (u omjeru 1 : 1). Osvijetlimo li kuglice sunčanom svjetlosti ili zapaljenim magnezijem, spojit će se vodik i klor u njima uz eksploziju (klorni praskavac). — 5. Ako bacimo komadić bugačice, koja se napila terpentinskoga ulja, ($C_{10}H_{16}$) u klor, zapalit će se uz izlučivanje velikih množina čađe, a usto se pojave bijele magle (od HCl). — 6. Vlažne komade obojene pamučne tkanine izbijeljet će polako u cilindru, koji je napunjen klorom. — 7. Od klorne vode izbijeljet će indigova rastopina i lakmus. — 8. Ako ulijemo u kolonjsku vodicu malo klorne vode, nestat će mirisa toga parfema. — 9. Ulijemo li nešto klorne vode u rastopinu brom-kalija (ili jod-kalija), izlučit će se brom (ili jod).

Klor je zelenkasto žut plin zadušljiva mirisa, koji ne podržava ni gorenja ni disanja. Udisani klor djeluje veoma nepovoljno na sluznice respiratornih organa i draži na kašalj, veće množine prouzrokuju bacanje krvi i smrt. Udisanjem para od spirita ili terpentinskoga ulja može se ublažiti njegovo djelovanje.

Klor je teži od uzduha (sp. t. = 2·45). Već uz običan pritisak prelazi kod— 34° u žutu tekućinu (Faraday), a kod —120° ledi se u žute lece.

Klor se dosta lako topi u vodi, 1 l vode od 15° C rastapa 2·4 l klora. Rastopina se zove klorna voda; ona ima boju i svojstva samoga klora. Izvrgnemo li klornu vodu utjecaju sunčane svjetlosti, rastvorit će klor vodu:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + 2\,O.$$

U nazočnosti tvari, koje lako primaju kisik, ne razvije se on, nego proizvodi oksidacije. Na tome se osniva bijeljenje i desinfekcija s klorom.

Zasiti li se voda od 0° s klorom, izledit će se zelenkasti leci klornoga hidrata: $Cl_2 + 8H_2O$, koji se opet raspadaju na klor i vodu, ako se ugriju.

Klor se lako spoji s drugim elementima (najteže s ugljikom i kisikom), najlakše s vodikom i s kovinama u kloride.

Klor služi za izbjeljivanje pamučnih i lanenih tkanina, papirštine (celuloze i izbrušenoga drva) i kao raskuživo sredstvo u bolnicama i mrtvačnicama. U trgovinu dolazi kapljeviti klor, klorna voda i klorno vapno, iz kojega se klor lako vadi.

Klorni vodik, HCl.

Klorni se vodik nalazi u prirodi u vulkanskim plinovima i u želučanom soku čovjeka i nekih životinja.

On postaje neposrednim spajanjem (jednakih obujmova) vodika i klora na sunčanoj svjetlosti ili djelovanjem klora na neke tvari, u kojima je vodika.

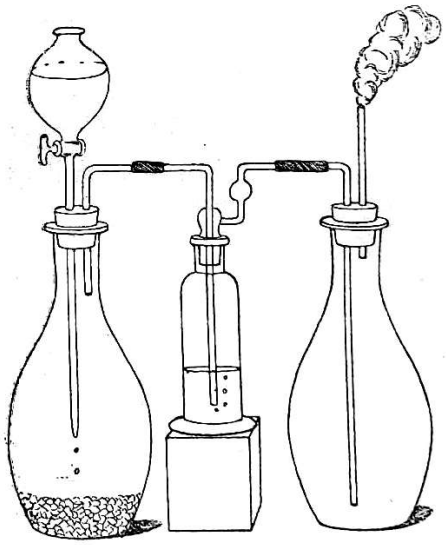
Klorni se vodik proizvodi obično tako, da se kruta kuhinjska sol polije s konc. sumpornom kiselinom (Sl. 49.). Plin, što se razvije (osuši se u umivaljci s pomoću sumporne kiseline), hvata se ili u otvorenoj posudi ili nad živom:

$$NaCl + H_2SO_4 = \boldsymbol{HCl} + NaHSO_4.$$

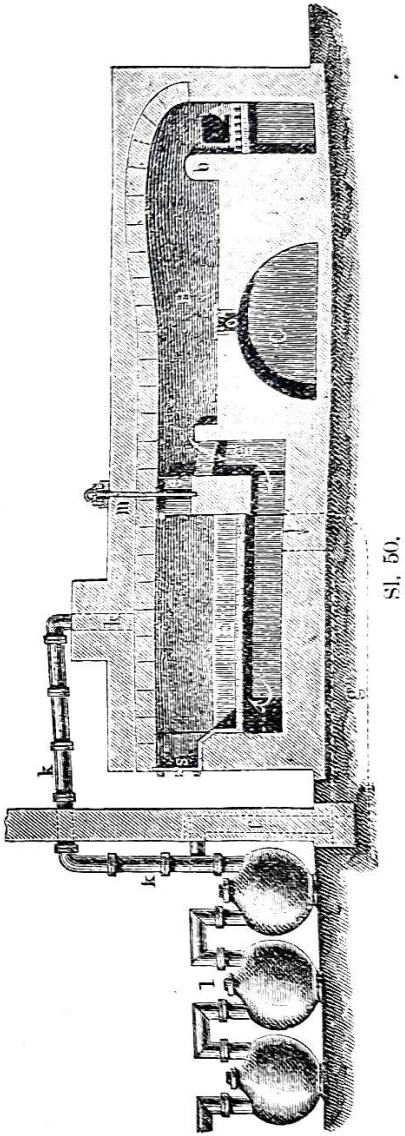
Taj se proces izvodi naveliko u tvornicama Leblanc sode, gdje se uz Glauberovu sô kao nuzgredni proizvod dobiva solna kiselina apsorpcijom razvijenoga HCl u vodi.

U prostoru E i B plamene peći (Sl. 50.) iz $NaCl$ pomoću H_2SO_4 razvijeni klorni vodik vodi se kroz cijevi f i k u niz apsorpcionih posuda l, u kojima je voda, a napokon odozdo u toranj za kondenzaciju, s kojega kapa voda.

Pokusi: 1. Razvijanje klornoga vodika. — 2. Posuda puna klornoga vodika otvori se ispod vode, koja je lakmusom modro obojena. Voda će navaliti svom silom u bocu i napunit će je za koji čas, a modra se boja lakmusa preokreće u crvenu.



Sl. 49.



Sl. 50.

Klorni je vodik plin bez boje, zagušljiva mirisa (zabada u nos), kisela ukusa.

On ne podržava ni gorenja ni disanja, a lako se kondenzira u tekućinu. Na vlažnom zraku tvori guste bijele magle, od kojih lakmus pocrveni.

U vodi se topi veoma lako (1 *l* vode od 15° *C* apsorbira uz normalni pritisak 450 *l* *HCl*). Rastopina pokazuje višu temperaturu i veću spec. težinu (1·21), nego li voda i sadrži 43% *HCl*.

Rastopina klornoga vodika u vodi zove se klorovodična ili solna kiselina. Čista koncentrirana solna kiselina bistra je kapljevina bez boje, na zraku se puši. U trgovinu dolazi obično kiselina spec. tež. = 1.19 sa 38% *HCl*. Sirova ili prosta solna kiselina žute je boje. Grije li se solna kiselina, ispušta ona jednako *HCl*, dok ne dosegne vrelište od 110°. Onda sadrži destilat 20% *HCl*.

Solna je kiselina jaka jednobazična kiselina; već i razrijeđene rastopine vode električnu struju dobro. Izmjenom vodika s kovinama nastaju soli — kloridi.

Solna kiselina služi za proizvođenje klora i klorida.

Zlatotopka ili carska vodica zove se smjesa od 2—3 obujma solne i 1 obujma dušične kiseline. Ona razvija klor i služi namjesto njega za rastapanje nekih kovina.

Slobodni klor, klorni vodik i u vodi topivi kloridi daju s nitratom srebra bijel sirast talog *(AgCl)*, koji se lako topi u amonijaku (Reakcija na *Cl* ion). Osim srebrnoga klorida netopivi su merkuro- i kuproklorid, a teško je topiv olovni klorid.

Klor i kisik.

Klorni monoksid, Cl_2O. Vodimo li klor preko živinoga oksida, tvorit će se merkuriklorid, a kisik sastavlja s klorom klorni oksid Cl_2O:

$$HgO + 2\,Cl_2 = HgCl_2 + \boldsymbol{Cl_2O}.$$

Klorni monoksid kod obične je temperature smeđe žut plin (kod —20° već je kapljevit), koji miriše poput klora. Lako se raspada, često uz eksploziju. U vodi se topi lako i tvori s njom potklorastu kiselinu:

$$Cl_2O + H_2O = 2\,\boldsymbol{ClOH}.$$

Potklorasta kiselina, *ClOH* poznata je dosada samo u vodenoj rastopini; ona predaje kisik lako tvarima, koje se daju oksidirati, a kraj toga prelazi u solnu kiselinu:

$$2\,ClOH = 2\,HCl + O_2.$$

Stoga je ona jako oksidaciono sredstvo. Boje od nje izbijele.

Soli potkloraste kiseline — hipokloriti — jesu aktivne sastavine običnih sredstava za izbjeljivanje. One se ponajviše proizvode uvođenjem klora u hladne rastopine kovinskih hidroksida ili u hidrokside razmućene u vodi:

$$2\,KOH + Cl_2 = \boldsymbol{ClOK} + KCl + H_2O.$$

Tu nastaju smjese od hipoklorita i klorida, koje se upotrebljavaju za bijeljenje.

Utjecajem električne struje na rastopinu kuhinjske soli dobiva se također *NaOCl*.

Kalijski i natrijski hipoklorit dolaze u vodenoj rastopini u trgovinu (Eau de Javelle, eau de Labaraque), a kalcijski hipoklorit u krutom stanju kano klorno vapno.

Kloraста kiselina, $HClO_2$ poznata je samo u solima — kloritima. Natrijski klorit dobiva se djelovanjem natrijskoga superoksida na rastopinu klornoga dioksida:

$$2\,ClO_2 + Na_2O_2 = 2\,NaClO_2 + O_2.$$

Anhidrid kloraste kiseline Cl_2O_3 nije poznat.

Klorna kiselina, $HClO_3$ nije sama za se poznata. Dodaje li se rastopini barijskoga klorata razrijeđene sumporne kiseline, istaložit će se barijski sulfat, a u rastopini ostaje klorna kiselina:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2\,\boldsymbol{HClO_3} + BaSO_4.$$

Filtriranu tekućinu možemo u vakuumu nad cijelom sumpornom kiselinom koncentrirati. Najjača tako dobivena kiselina sadrži 40% klorne kiseline. Vadimo li više vode, rastvorit će se jedan dio klorne kiseline; uz razvijanje kisika nastaje perklorna kiselina. Soli klorne kiseline zovu se klorati. Oni se proizvode tako, da se klor vodi u vrele koncentrirane rastopine kovinskih hidroksida:

$$6\,KOH + 6\,Cl = \boldsymbol{KClO_3} + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Budući da se kod elektrolize vodene rastopine kalijskoga klorida tvori *Cl* i *KOH*, (jer nastali *K* odmah djeluje na H_2O), to se kalijski klorat može proizvesti elektrolizom vrele rastopine kalijskoga klorida.

Dok su hipokloriti kao nosioci velikih množina klora od važnosti, stoji važnost klorata u njihovu sadržaju kisika, koji lako otpuštaju.

Griju li se klorati, to otpuštaju ponajprije $^1/_3$ kisika i prelaze u perklorate:

$$2\,KClO_3 = \boldsymbol{KClO_4} + KCl + O_2.$$

Iz perklorata može se destilacijom sa sumpornom kiselinom odlučiti perklorna kiselina, $HClO_4$. To je kapljevina bez boje, koja izvodi jake oksidacije.

Perklorati se raspadaju u žari na kloride i kisik:

$$KClO_4 = KCl + 2\,O_2.$$

Pomiješa li se kalijski klorat s konc. sumpornom kiselinom (oprezno!), to postaje isprva klorna kiselina, ali se ona zbog razvijene topline odmah dalje raspada na klorni dioksid i perklornu kiselinu:

$$3\,HClO_3 = 2\,\boldsymbol{ClO_2} + HClO_4 + H_2O.$$

Klorni dioksid, ClO_2 je tamno-žut plin, miriše poput klora i sažganoga šećera, veoma je eksplozivan. Eksplodira grijanjem, udarom i u doticaju s organskim tvarima.

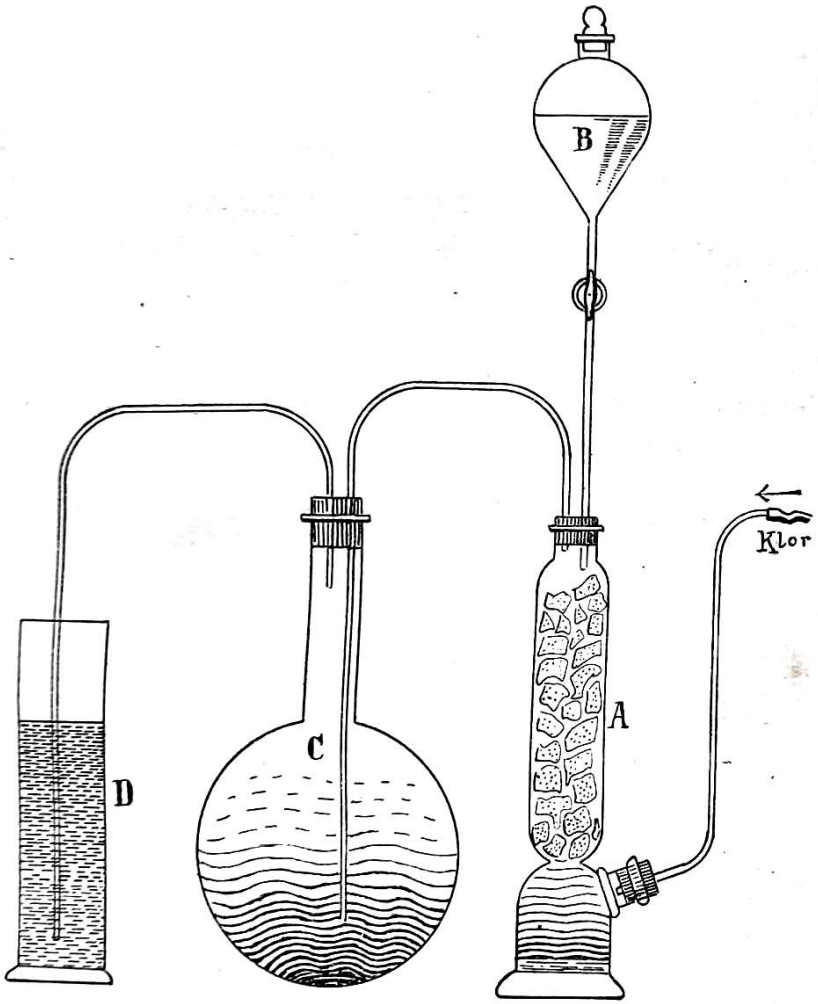
Pokusi: 1. Kalijski klorat i šećer miješaju se (oprezno) a onda se dodaje kapljica guste sumporne kiseline. Klorni dioksid zapali šećer, a ovaj gori dalje pomoću kisika kalijskoga klorata. — 2. U mlaku vodu metnemo nekoliko grama $KClO_3$ i komadić fosfora, pa pustimo kroz dugi lijevak kap po kap guste sumporne kiseline do fosfora i klorata. Fosfor će se zapaliti i sagorjeti pod vodom.

Vidjeli smo, da se sve uz slabi afinitet klora naprama kisiku indirektnim putem ipak mogu proizvesti razni spojevi klora s kisikom. Svi su ti

spojevi nestalni, ali je zanimiva činjenica, da su to stalniji, što više kisika sadrže. Hipokloriti prelaze grijanjem u stalnije klorate, a ovi u žari u perklorate. *Sasvim je općena pojava, da u nizu sličnih spojeva ponajprije postaju nepostojani članovi.* Iz spojeva kisika i klora vidi se, da klor mijenja prema kisiku svoju valenciju, dok je prema vodiku uvijek jednovalentan.

Brom, Br = 79·92.

Najveća množina broma nalazi se u prirodi kao natrijski i magnezijski bromid, koji je rastopljen u morskoj vodi (u 1 $l = 0.05$ g) i u



Sl. 51.

nekim slanim vrelima, onda u stasfurtskim solima i gotovo u svim morskim životinjama i biljkama. Slobodna broma u prirodi nema.

Budući da su bromidi lakše topivi od klorida, to oni kod proizvodnje morske soli zaostaju u ocjedinama. Te se ocjedine ispare do suha, a ostatak, u kojemu je magnezijskoga i nešto natrijskoga bromida, destilira se sa surcem i sumpornom kiselinom:

$$MgBr_2 + 2\ H_2SO_4 + MnO_2 = \boldsymbol{Br_2} + 2\ H_2O + MgSO_4 + MnSO_4.$$

U stasfurtskim salinama vade brom iz bromida pomoću klora.

$$MgBr_2 + Cl_2 = \boldsymbol{Br_2} + MgCl_2.$$

Pokus: U toranj A (Sl. 51), koji je pun plovućega kamena, vodi se klor a iz lijevka B kapa rastopina *KBr*. Izlučeni brom sakupi se u boci C, a tragovi Br para (i Cl) zaustave se u lužini (D).

Brom je crvenosmeđa teška (sp. t. = 3·18 kod 0°) tekućina, koja se kod niže temperature (—7·3°) smrzne u kristaliničnu krutinu. Veoma lako hlapi već i kod obične temperature (vrel. = 59°) tvoreći crvenosmeđe pare, koje su 5·5 puta teže od zraka. Na sluznice djeluje brom žestoko, miris sjeća na klor. Brom se rastapa u vodi bojadišući je žuto crveno (bromna voda). Na sunčanoj svjetlosti gubi ova rastopina polagano boju, razvija se kisik, a kapljevina je kisele reakcije. U alkoholu, etiru i sumpornom ugljiku topi se brom lako narančastom bojom.

Pokusi: 1. Bromna voda mućka se praškom od magnezija ili cinka, nastala se rastopina ($MgBr_2$ ili $ZnBr_2$) filtrira, onda se dodaje klorne vode. Iz žute kapljevine može se vaditi brom mućkanjem s ugljičnim sulfidom CS_2. — 2. Na brom sipamo prašak od antimona. Elementi se spoje uz pojavu svjetlosti.

Brom je jak otrov, ustuk je alkohol ili terpentinsko ulje. U kemijskom pogledu brom je sasvim sličan kloru, samo što mu je afinitet naprama vodiku i kovinama nešto slabiji. To je uzrok, zašto klor iz bromida izlučuje brom. Brom se upotrebljava u fotografiji, medicini i kemiji.

Godišnja produkcija broma iznosi oko 500 t.

Bromni vodik, *HBr*.

Brom i vodik spoje se u bromni vodik tek pomoću usijane sitne platine (a ne kod obične temperature kao *Cl* i *H*.). Prelije li se natrijski bromid sa sumpornom kiselinom, to nastaje u prvom času bromni vodik:

$$2\ NaBr + H_2SO_4 = 2\ \boldsymbol{HBr} + Na_2SO_4.$$

Bromni vodik odmah djeluje reduktivno na sumpornu kiselinu tako, da se razvija smjesa od bromnoga vodika, sumpornoga dioksida i broma:

$$2\ HBr + H_2SO_4 = SO_2 + Br_2 + 2\ H_2O.$$

Bromni vodik proizvodi se u laboratoriju najbolje iz fosfornoga bromida s vodom. Nije potrebno uzeti gotov fosforni bromid, nego se razmiješa crveni fosfor u vodi, a na tu smjesu kapa brom:

$$5\ Br + P + 4\ H_2O = 5\ \boldsymbol{HBr} + H_3PO_4.$$

Bromni vodik je plin bez boje, bockava mirisa, veoma se lako topi u vodi. Rastopina je kisele reakcije i zove se *bromovodična kiselina*. Ona je u svemu slična klorovodičnoj kiselini. Soli bromovodične kiseline zovu se bromidi.

U bromidima se dokazuje brom (ion) s klornom vodom ili sa srebrnim nitratom. U prvom slučaju izlučuje se brom, a u drugom slučaju pada žućkast talog od *AgBr*, koji se teško topi u amonijaku. Škrobni ljepak i brom daju narančastu boju.

Jod[1]), J = 127.

U prirodi imade joda samo u spojevima s kovinama, osobito s natrijem, kalijem i magnezijem. Ti spojevi nijesu rijetki, ali ih nigdje nema mnogo. Imade ih u morskoj vodi, u nekim rudnim vrelima (Hall, Darkau i Lipik), u sirovoj čilskoj salitri i u morskim biljkama i životinjama.

Pepeo morskih biljka bio je do prije 100 godina najvažniji materijal za proizvođenje sode. (Francuska, Škotska i Norveška.) Iz ocjedina nakon kristalizacije sode dobiva se jod destilacijom sa surim kamenom i sumpornom kiselinom:

$$2\,NaJ + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 = J_2 + 2\,H_2O + Na_2SO_4 + MnSO_4;$$

ili se u rastopinu natrijskoga jodida uvodi klor:

$$2\,NaJ + Cl_2 = J_2 + 2\,NaCl.$$

Izdašan su materijal za proizvođenje joda ocjedine, što zaostaju kod rafiniranja čilske salitre, budući da u njima imade dosta natrijskoga jodata $NaJO_3$. Redukcijom natrijskoga jodata sa sumpornim dioksidom ispada jod u obliku smeđega mulja:

$$2\,NaJO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = J_2 + Na_2SO_4 + 4\,H_2SO_4.$$

Pokusi s jodom. 1. U staklenoj tikvici od 1 *l* tale se listići joda; daljnjim grijanjem napuni se tikvica teškim ljubičastim parama, koje sublimiraju na hladnija mjesta. — 2. Iz *KJ* izlučuje se klorom ili bromom jod Dodaje li se tekućini nešto kloroforma, rastopit će se jod u njemu i obojit će ga ljubičasto. — 3 U valjak ili kušalicu nalijemo ugljičnoga sulfida, onda vode, a zatim etira. Bacimo li nekoliko listića joda u valjak, postat će ugljični sulfid ljubičast, voda žuta, a etir smeđ. — 4. Škrob kuhamo s vodom, ljepak razredimo u vodi i dodamo kapljicu rastopine joda. Nastaje tamno-modra boja.

Jod je kod obične temperature krutina, koja se ledi u pločice rombijskoga sustava. Leci su crno sive boje, mirišu neugodno i oboje kožu žutosmeđe. Oni hlape već kod obične temperature; ugriju li se, tale se (114°C) i prelaze (vrel. 183° C) u ljubičaste pare, koje mirišu slično kloru. Pare se zgusnu lako — sublimiraju. U samoj se vodi jod teško rastapa, dodamo li jodkalija, rastopit će se lako tamno smeđom bojom. U alkoholu i etiru topi se jod smeđom bojom, u kloroformu, benzolu i sumpornom ugljiku topi se ljubičastom bojom.

U kemijskom pogledu sličan je kloru i bromu, samo što je njegov afinitet naprama kovinama i vodiku najslabiji između svih halogenih elemenata, dok je afinitet prema kisiku veći, nego li kod ostalih halogena tako, da se oksidacijom joda sa dušičnom kiselinom može dobiti jodna kiselina HJO_3.

Sa škrobom tvori jod modar spoj, koji se već slabim grijanjem opet raspada.

Jod je jak otrov; u malim količinama služi kao lijek. Upotrebljava se još i za proizvođenje jodida, koji služe u fotografiji i medicini.

[1]) Jod dolazi od grčke riječi jodos = ljubičast; pare su joda ljubičaste boje.

Jodni vodik, *HJ*.

Jodni vodik proizvodi se sintezom, slično kao bromni vodik. On je plin bez boje, zagušljiva mirisa, na zraku se puši. Već slabim grijanjem raspada se na svoje elemente. *Br*, *Cl* i oksidaciona sredstva izlučuju iz njega jod:

$$2\,HJ + O = J_2 + H_2O.$$

U vodi se topi lako, rastopina se zove jodovodična kiselina; ona se već utjecajem svjetlosti brzo raspada izlučujući jod. Jodni je vodik žestoko (snažno) sredstvo za redukcije, pa ga u te svrhe upotrebljavaju u organskoj kemiji.

Reakcije na jod (ion): Iz jodida izlučujemo jod sa *Cl* ili *Br*, zatim rastopinu mućkamo sa sumpornim ugljikom. Ona se oboji ljubičasto. Dodajemo li rastopini jodida nešto broma i škrobnoga ljepka, to ona pomodri. Rastopine jodida daju sa srebrnim nitratom žuti talog od *AgJ*, koji se ne topi u amonijaku.

Pregled halogenih elemenata.

Elementi *F*, *Cl*, *Br* i *J* u mnogim su svojstvima slični, ali se vidi, da mijenjanje njihovih svojstava ovisi o atomnoj težini tih elemenata. Kako atomna težina od fluora pa do joda pravilno raste, tako se pravilno mijenjaju fizikalna svojstva na pr. boja, koja od fluora do joda postaje sve tamnija; dok je fluor teško stlačiv plin, klor se lako kondenzira, brom je kod obične temperature već tekućina, a jod je krutina. Slično se mijenjaju i kemijska svojstva. Postojanost spojeva s vodikom pada od fluora do joda (dok atomna težina raste). Obrnuto je slučaj sa svojstvima spojeva s kisikom. Spojevi s vodikom daju s vodom kiseline.

Naprama vodiku i kovinama sva su četiri elementa jednovalentna, naprama kisiku različite su valencije.

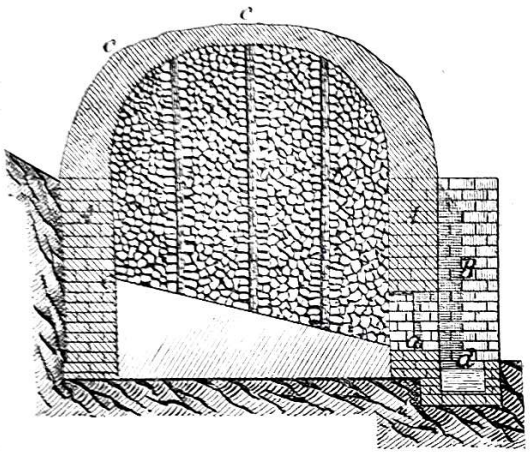
Sumpor, S = 32.

Sumpor bio je poznat već u najstarije doba. U prirodi se nalazi samorodan i u mnogim spojevima. Samorodni sumpor je gotovo posvema čist i uleđen u oblicima rombijskoga sustava ili je izmiješan s laporom, vapnencem ili sadrom. Najviše ga ima u blizini živih i ugašenih vulkana. U Evropi je glavno nalazište u Siciliji (Girgenti, Catania, Catalnisetta), ali ga imade i u Španjolskoj i na Islandu, a u Austro-Ugarskoj kod Swoszovica blizu Krakova, Kalinke i kod nas kod Radoboja. Sumpora ima u Japanu, u sjev. am. saveznim državama (Louisiana), u Meksiku i Venezueli.

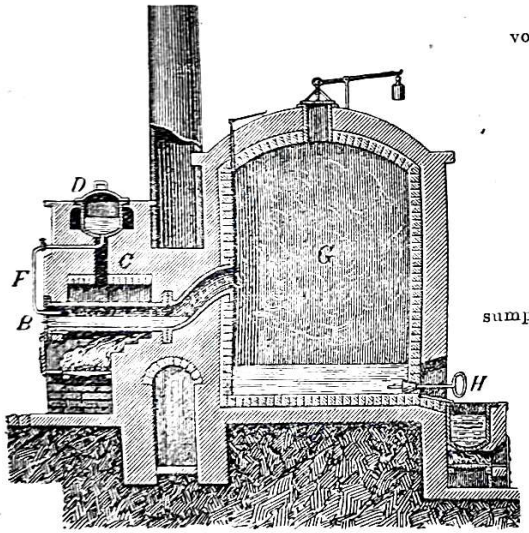
Sumpornoga vodika ima u ekshalacijama vulkana i u sumpornim vrelima. Pakovine, sjajnici i blistavci prirodni su spojevi teških kovina sa sumporom. Najčešći je pratilac prirodnoga sumpora sadra. Sadra je kalcijski sulfat (s lečanom vodom), a težac je barijski sulfat. Mnogi spojevi, što se nalaze u životinjskim i biljnim organizmima, sadrže sumpora.

Sumpor se dobiva ponajviše istaljivanjem samorodnoga sumpora.

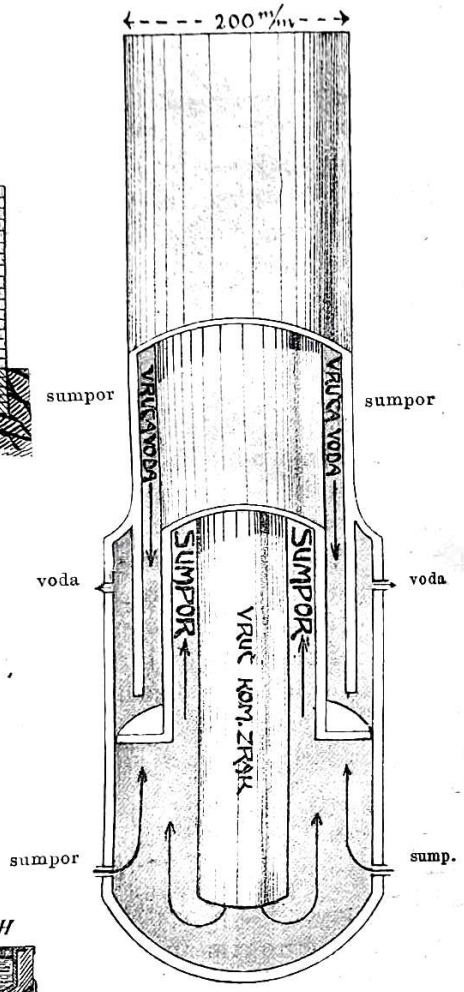
Samorodni se sumpor tali na mjestima, gdje se nalazi; tim se on dijeli od drugih primjesina. Dobiveni sirovi sumpor dolazi u promet u prizmatičnim komadima od 50—60 *kg*.



Sl. 52.



Sl. 54.



Sl. 53.

Na Siciliji se u te svrhe naslagao prirodni sumpor s početka u otvorene obzidane jame s kosim podom, tako da su nastale gomile ili kupovi s okomitim kanalima. Ti su se kupovi odozgo pokrili zemljom, a onda se pri podu kup zapalio. Pomoću jednoga dijela ($^1/_3$) sumpora, koji izgori, stalio se ostali sumpor, koji se nakupio na podu i ispuštao u kalupe (Sl. 52.). Kasnije (g. 1880.) gradili su se t. zv. forni, t. j. zidane komore. Prirodni se sumpor istali često i pomoću vodenih para.

U Louisiani spuštaju do prirodnoga sumpora sistem od 3 koncentričnih cijevi. U prostor između 1. i 2. cijevi tiskaju vruću vodu (160°), a staljeni sumpor dižu u prostoru između 2. i 3. cijevi pomoću toploga komprimiranoga uzduha (Sl. 53.).

Sumpor se dobiva još i žarenjem željezne pakovine FeS_2 bez pristupa uzduha:

$$3\ FeS_2 = Fe_3S_4 + S_2.$$

Rastvorba je analogna rastvorbi surca:

$$3\ MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Spaljivanjem smjese sumpornoga vodika i zraka ($H_2S + O = S + H_2O$) dobiva se također sumpor.

Sirovi se sumpor dalje čisti (rafinira) destilacijom iz gvozdenih retorta.

Pare se puštaju u velike zidane komore (*G*, sl. 54.), u kojima one sublimiraju (sumporni cvijet), a kada se stijene komore ugriju do 120°, kondenziraju se pare u kapljice, koje se nakupe na dnu komore. Kapljeviti se sumpor od vremena do vremena ispušta u šipkaste kalupe (šipkasti sumpor). I ovome su sumporu jošte primiješani tragovi arsensulfida, selena i t. d.

Tako zvani mlječasti sumpor dobiva se kao veoma sitan prašak svijetlo žute boje, ako se polisulfidi preliju razblaženim kiselinama:

$$CaS_5 + 2\ HCl = 2\ S_2 + H_2S + CaCl_2.$$

Samorodni sumpor, koji se nalazi u vulkanskim krajevima, mogao je nastati djelovanjem sumporovodičnih para na pare sumpornoga dioksida:

$$2\ H_2S + SO_2 = S_3 + 2\ H_2O.$$

Sumpor je kod obične temperature krutina svijetlo žute boje, krt je, bez mirisa i ukusa. Ako se grije, postane kod 95·4°C (pretvorište rombijskoga oblika u monoklinski) intenzivno žut, kod 119·25°C se stali u svijetlo žutu žitku kapljevinu. Jačim grijanjem postaje ona sve tamnija i gušća, tako da se kod 180°C ne može izliti iz posude, u kojoj je grijemo. Iznad 300°C postaje kapljeviti sumpor opet rijedak, a kod 448°C vrije i prelazi u pare narančaste boje. Ohladi li se taljeni sumpor, ponovit će se zapažene pojave obrnutim redom, a ohladi li se do ispod —80°C izgubit će sumpor žutu boju gotovo posvema. Trenjem postanu sumporne šipke negativno električne. Tvrdoća sumpora je 2, gustoća je 2·07.

100 ut. dijelova ugljičnoga sulfida tope (kod 22°C) 46 ut. dijelova sumpora.

Sumpor je poznat u više alotropijskih modifikacija. Krute alotropske modifikacije jesu ili kristalinične ili amorfne.

I. **Kristalinične modifikacije.** Sumpor je dimorfna tvar, to jest on se ledi u oblicima rombijskoga i monoklinskoga sustava. *Iz rastopine sumpora u ugljičnom sulfidu ledi se sumpor uvijek u rombijskim lecima; iz rastaljenoga stanja ledi se u gipkim iglicama monoklinskoga sustava.* Kod obične temperature prelaze ove iglice nakon kratkoga vremena u rombijski sumpor.

Iz toga se vidi, da jedna alotropska modifikacija sumpora može prelaziti u drugu. Kod obične temperature je samo rombijska modifikacija stalna, pa i kad se sumpor grije, ostanu leci rombijski do 95·4°C. Iznad ove temperature pretvori se on postepeno, ali posvema u monoklinsku modifikaciju, koja opet prelazi u rombijsku, ako se sumpor ohladi ispod 95°C.

*

II. **Amorfne modifikacije.** Poznajemo mlječasti i plastični sumpor. Mlječasti sumpor, kako se na pr. dobiva iz polisulfida, topi se u ugljičnom sulfidu: plastični sumpor, koji se dobiva, ako se gotovo do vrelišta ugrijani sumpor izlije u hladnu vodu, ne topi se s početka u ugljičnom sulfidu. Nakon nekoga vremena (kod 95°C odmah) pretvori se on u rombijski sumpor, koji se topi u CS_2.

Odredimo li gustinu sumpornih para, dobit ćemo razne vrijednosti prema temperaturi sumpornih para. Kod 467·9°C je gustina 7·937 (zrak) a pada sve do 860°C; onda je gustina 2·23 i ostaje konstantna do 1800°C, gdje se molekuli sumpora počinju disocijirati u atome. Molekul sumpora sastoji ispod tališta od 8 atoma sumpora; molekuli sumpornih para se sastoje kod vrelišta također od 8 atoma, tek iznad 860°C od 2 atoma.

Sumpor se spaja s mnogim nekovnim i kovinskim elementima. Sa kisikom se spaja već ispod 300°C (226°C), pa izgori u sumporni dioksid. Sa halogenim elementima i s vodikom spaja se također. Bakar zasja u sumpornim parama crvenom svjetlosti (pokus), a dotakne li se smjesa od željeznoga i sumpornog praška usijanim štapićem, nastaje željezni sulfid uz razvijanje znatnih množina topline (pokus).

Spojevi kovina sa sumporom zovu se sulfidi ili polisulfidi prema relativnoj množini sumpora.

Sumpor se upotrebljava za proizvođenje puščanoga praha i žigica, za vulkaniziranje kaučuka, za liječenje, za posipanje loze i u pivničarstvu. S njim se prave mnogi spojevi, na pr. sumporni dioksid, sumporna kiselina razni sulfidi, na pr. CS_2 i dr., pa boje (Ultramarin).

G. 1907. producirala je sama Amerika 1,500.000 tona sumpora.

Spojevi sumpora s vodikom i halogenim elementima.

Sumporni vodik, H_2S.

Sumporni vodik ili vodični sulfid nalazi se često u ekshalacijama vulkana i u sumpornim vrelima (Varaždinske toplice, Baden blizu Bečа, Achen i t. d.), a pojavljuje se svagdje, gdje gnjiju i truhnu organske supstancije, u kojima ima sumpora.

Sintezom iz elemenata može se sumporni vodik dobiti, ako se sumpor i vodik pomiješaju i griju kojih 8 dana na 310°C ili ako se vodik vodi preko rastaljenoga sumpora. Djeluje li vodik u statusu nascendi na sumporne spojeve, nastaje također sumporni vodik (kod gnjiljenja bjelančevina ili kod suhe destilacije kamenoga ugljena).

Budući da je sumporni vodik (slaba) kiselina, proizvodi se on djelovanjem razrijeđene sumporne ili solne kiseline na njegove soli, kovinske sulfide, kano što se proizvodi klorni vodik iz klorida.

Obično se zato uzima željezni sulfid:

$$FeS + 2\,HCl = \boldsymbol{H_2S} + FeCl_2, \quad FeS + H_2SO_4 = \boldsymbol{H_2S} + FeSO_4.$$

Sumporni je vodik plin bez boje, veoma neugodna mirisa (miris gnjilih jaja), teži je od uzduha (1 l $H_2S = 1{\cdot}539$ g). Uz običnu temperaturu zgusne se lako (pod pritiskom od 17 atmosfera) u kapljevinu (koja uz obični pritisak vri kod —62°, a kod —85° se smrzne).

Sumporni vodik gori modrikastim plamenom, koji zaudara po SO_2. Ako nema dosta uzduha, ili ako se plamen ohladi (na pr. pločom od porculana), izgorjet će samo vodik, a sumpor će se izlučiti (pokus):

$$H_2S + 3\,O = SO_2 + H_2O, \quad H_2S + O = S + H_2O.$$

Sumporni je vodik veoma žestok otrov, osobito za više životinje i biljke. U zraku sa 1—2% H_2S već pogibaju manje životinje. U vodi se sumporni vodik rastapa. Kod 0°C tope se 4·4 obujma H_2S u 1 obujmu vode.

Rastopina (sumporovodična voda) ima miris po sumpornom vodiku, neugodna je ukusa (sumporna, vrela) i preokreće boju lakmusa na crveno. Iz toga se vidi, da je u njoj kiselina (ili da sadrži ione vodika).

Sumporovodična kiselina slaba je dvobazična kiselina. Ona se iz vodenih rastopina može kuhanjem ili isisavanjem ukloniti, što kod plinova, koji s vodom daju jake kiseline (na pr. kod solne kiseline) nije moguće. U vodenoj je rastopini sumporni vodik tek neznatno disocijiran na ione H i HS (a mali dio ovih HS iona raspao se dalje na ione vodika i sumpora).

Kao dvobazična kiselina tvori sumporni vodik dva niza soli i to hidrosulfide (MHS) i normalne sulfide (M_2S).

Vodene rastopine hidrosulfida pokazuju neutralnu reakciju, rastopine normalnih sulfida reagiraju (poradi hidrolitične rastvorbe) alkalijski. U rastopini natrijskoga ili amonijskog sulfida topi se sumpor, a kapljevina postaje žuta. Nastaju polisulfidi i to prema množini sumpora sastava: Na_2S_2 do Na_2S_5.

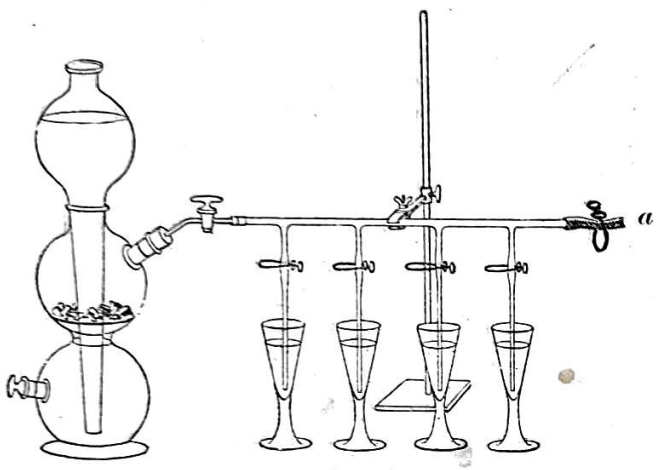
Kisik (uzduh) djeluje na sumporovodičnu vodu lako već kod obične temperature. Prema jednadžbi $H_2S + O = S + H_2O$ rastvara se sumporni vodik posvema uz izlučivanje sumpora. Slično djeluju sva oksidaciona sredstva, pa je radi toga sumporni vodik dobro reduktivno sredstvo.

Halogeni elementi također rastvaraju sumporni vodik i spoje se s vodikom u halogene vodike, dok se sumpor izlučuje. Ta reakcija služi za pripremu vodenih rastopina HBr i HJ.

Mnoge kovine na pr. srebro, živa, bakar i olovo supstituiraju vodik sumpornoga vodika već kod obične temperature i stvaraju tako sulfide. Zato na pr. ove kovine potamne na zraku, u kojem ima H_2S. Na druge opet kovine sumporni vodik može tek onda djelovati, kada su ugrijane.

Sumporni vodik stvara sulfide i s kovinskim oksidima i s hidroksidima. U kiselinama netopivi sulfidi postaju izmjenom između rastopljenih kovinskih soli i sumpornoga vodika. Na pr. $Pb(NO_3)_2 + H_2S = \boldsymbol{PbS} + 2\,HNO_3$. Želimo li na taj način dobiti u kiselinama topive, a u vodi i bazama netopive sulfide, treba dodavanjem lužine (amonijaka) neutralizirati oslobođenu kiselinu ili pako namjesto sumpornoga vodika uzeti alkalinski sulfid (obično NH_4HS): $FeSO_4 + NH_4HS = FeS + NH_4HSO_4$.

Pokusi: 1. U Kipp-aparatu (Sl. 55.) razvijemo H_2S (iz FeS i H_2SO_4). — 2. Kod ***a*** nataknemo koljenasto u vis svinutu staklenu cijev, koja je na kraju istanjena u šiljak, pa zapalimo tamo H_2S. — 3. Iznad plamena držimo u modri lakmus zamočenu bugačicu. Ona pocrveni. — 4. U plamen stavimo porculansku pločicu. Ona požuti od izlučenoga sumpora. — 5. Sumporni vodik vodimo redom u četiri čaše. U prvoj je kisela rastopina olovne soli; iz nje pada crni talog. U drugoj je kisela antimonska rastopina, pada narančast talog. U trećoj je kisela cinčana rastopina — ne pada talog, a u četvrtoj je rastopina kalcijskoga klorida. I tu ne pada talog. Dodajemo li sada svim 4 rastopinama amonijačne vode, sve dok ne pokazuju bazičnu reakciju, rastopit će se narančasti talog u 2. čaši, a u 3. odvojit će se bijeli talog. — 5. Sumporni vodik vodimo u vodu i odredimo duhu i reakciju rastopine na lakmus.



Sl. 55.

Po topivosti razlikuju se: 1. u vodi topivi sulfidi, 2. u vodi i u kiselinama netopivi sulfidi, 3. u vodi i u bazama netopivi sulfidi, 4. u kiselinama i bazama netopivi sulfidi. Mnogi su sulfidi karakteristično obojeni. Poradi ovih svojstva sulfida sumporni se vodik mnogo upotrebljava kod kemijske analize kovina i njihovih spojeva.

Sulfidi mogu nastati na različiti način:

1. Neposrednim spajanjem kovina sa sumporom:
$$Fe + S = \boldsymbol{FeS} \text{ (sinteza).}$$
2. Djelovanjem H_2S na kovine (jednostavna supstitucija):
$$Ag + H_2S = \boldsymbol{Ag_2S} + H_2.$$
3. Djelovanjem H_2S na kovinske okside i hidrokside (neutralizacija):
$$KOH + H_2S = \boldsymbol{KHS} + H_2O.$$
4. Djelovanjem H_2S na kovinske soli (dupla supstitucija):
$$CuSO_4 + H_2S = \boldsymbol{CuS} + H_2SO_4.$$
5. Reduciranjem sulfata s ugljikom (redukcija):
$$BaSO_4 + 4\ C = \boldsymbol{BaS} + 4\ CO.$$

Sulfidi lakih kovina tope se u vodi, a sulfidi teških kovina nijesu topivi u vodi. Sulfidi *Cl*, *P*, *B*, *Si*, *Mg* i *Al* rastvore se vodom. Sulfidi prelaze u sulfate ili u okside razvijajući uza to SO_2 (ili u same kovine), ako se žare uz obilan pristup uzduha (prženje sulfidnih rudača).

Sumporni vodik raspoznaje se po svome mirisu ili po reakciji na srebrni ili olovni papir (to je bugačica, koja je namočena rastopinom srebrne ili olovne soli).

Najveći dio kovinskih sulfida razvit će sa solnom kiselinom H_2S bilo kod obične temperature, bilo zagrijavanjem. One sulfide, na koje solna kiselina ne djeluje, pretvorimo pomoću dušične kiseline ili zlatotopke u sulfate, u kojima se lako dokazuje H_2SO_4. Tale li se sulfidi s natrijskim karbonatom, dat će talinu, koja na srebrnom limu proizvodi tamnu mrlju, ako se namoči vodom (Hepar reakcija).

Sulfokiseline, sulfobaze, sulfosoli. Onako, kako se voda s nekim oksidima spaja u kiseline, a s drugima opet u osnove, tako se spaja sumporni vodik s nekim sulfidima u kiseline a s drugima opet u osnove. Tako nastale kiseline zovu se sulfokiseline, a osnove sulfobaze. U sulfobazama je namjesto hrpe *OH* hrpa *SH* hidrosulfil. Djeluje li sulfokiselina na sulfobazu, nastat će sulfosol i H_2S na pr.:
$$H_3SbS_4 + 3\ NaSH = Na_3SbS_4 + 3\ H_2S.$$

Sumporni monoklorid, S_2Cl_2 ili sumporni klorid naprosto postaje sintezom, ako preko rastaljenoga sumpora (u tubuliranoj retorti) vodimo suhi klor. To je prozirna žutocrvena uljasta kapljevina neugodna mirisa, koja se na zraku puši, a vrije kod 139°C.

S vodom se rastvara polagano:
$$2\ S_2Cl_2 + 2\ H_2O = SO_2 + 3\ S + 4\ HCl.$$

U S_2Cl_2 topi se kod obične temperature do 66% sumpora. Ta se rastopina upotrebljava za vulkaniziranje kaučuka.

Još su poznati SCl_2 i SCl_4.

Vodični supersulfid. Ulije li se gusta rastopina polisulfida u solnu kiselinu, to ispadaju uljaste žute kapljice sastava H_2S_2 i H_2S_3. Vodični supersulfid lako se i sam raspada na H_2S i S.

Spojevi sumpora s kisikom.

(S_2O_3, SO_2 i SO_3).

Sumporni dioksid, SO_2 i sumporasta kiselina, H_2SO_3.

Sumporni dioksid nalazi se u prirodi u ekshalacijama nekih vulkana, a umjetno se proizvodi:

1. Sagorijevanjem sumpora ili prženjem sulfidičnih rudača (oksidacija):
$$S + O_2 = \boldsymbol{SO_2};\ FeS_2 + 3\ O_2 = \boldsymbol{SO_2} + FeSO_4;\ 2\ FeS_2 + 11\ O = Fe_2O_3 + 4\ \boldsymbol{SO_2};$$
ili žarenjem sumpora ili kovinskih sulfida s kovinskim oksidima:
$$2\ S + 2\ CuO = Cu_2S + \boldsymbol{SO_2};\ CuS + 2\ CuO = 3\ Cu + \boldsymbol{SO_2}.$$
2. Djelovanjem reducirajućih tvari na sumpornu kiselinu:
$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2 \text{ i } H_2 + H_2SO_4 = \boldsymbol{SO_2} + 2\ H_2O,$$
$$C + 2\ H_2SO_4 = 2\ \boldsymbol{SO_2} + CO_2 + 2\ H_2O.$$

Kovine, koje se tope u hladnoj i razrijeđenoj sumpornoj kiselini, oslobode iz nje vodik; one, koje se tope tek u vreloj gustoj sumpornoj kiselini, razvijaju namjesto vodika SO_2, jer razvijeni vodik kod te temperature već djeluje reduktivno na sumpornu kiselinu.

Uzima li se za redukciju sumporne kiseline namjesto vodika ugljen, bit će sumpornom dioksidu primiješan ($^1/_3$) CO_2.

3. Iz soli sumporaste kiseline (sulfita) sa sumpornom ili solnom kiselinom (pokus):
$$NaHSO_3 + HCl = \boldsymbol{SO_2} + H_2O + NaCl.$$

Sumporni dioksid je plin bez boje, bockava mirisa. Teži je od uzduha (g = 2·2). On ne gori i ne podržava ni gorenja ni disanja. Udisan draži na kašalj. Za biljke je žestok otrov, pa uništuje vegetaciju okoline, u kojoj izlazi u zrak, (na pr. kod taljenja sumpora u Siciliji, kod pržionica kovinskih sulfida, kod tvornica sumporne kiseline i t. d.). Isto tako uništuje plijesni i mikro-organizme (desodoriziranje stanova i desinficiranje bačava). Sumporni dioksid zgusne se uz obični pritisak već kod —10°C (smjesa od soli i snijega) u kapljevinu bez boje, koja se skrutne kod —76° C. Hlapljenjem kapljevitoga sumpornoga dioksida može se postignuti sniženje temperature do —50° C.

U vodi se sumporni dioksid topi veoma lako (u 1 *l* vode topi se kod 0° C 80 *l* SO_2, a kod 20° C 40 *l* SO_2). Rastopina obraća modru boju lakmusa na crveno, u njoj se nalazi kiselina — sumporasta kiselina. SO_2 je prema tomu anhidrid sumporaste kiseline.

Sama se kiselina iz te rastopine ne može dobiti. Ohladimo li zasićenu rastopinu, to se izlede leci sastava $H_2SO_3 + 14\ aq$.

Kemijski sastav sumporaste kiseline doznajemo lako iz kemijskoga sastava njezinih soli, koje se zovu sulfiti.

Uvodi li se naime SO_2 u rastopinu $NaOH$ ili Na_2CO_3 sve, dok se više ništa ne apsorbira, to nastaje natrijski hidrosulfit:

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3 \quad \text{ili} \quad Na_2CO_3 + SO_2 + H_2O = 2\ \boldsymbol{NaHSO_3} + CO_2.$$

Dodaje li se rastopini toga natrijskog hidrosulfita još jedamput ona količina $NaOH$ ili Na_2CO_3, koja je uzeta za dobivanje njegovo, tada nastaje natrijski normalni sulfit:

$$NaOH + NaHSO_3 = \boldsymbol{Na_2SO_3} + H_2O.$$

Iz koncentrovane se rastopine kristaliziraju leci kemijskoga sastava $Na_2SO_3 + 10\ H_2O$.

Iz tih činjenica možemo zaključiti, da samoj sumporastoj kiselini pripada kemijska formula H_2SO_3, da je ona dvobazična kiselina, jer su poznata dva niza soli; ali da se veoma lako raspada na SO_2 i H_2O. (Stoga se sumporni dioksid iz vodene rastopine kuhanjem može ukloniti.)

SO_2 može se tek uz određene uvjete dalje oksidirati na SO_3. U vodenoj rastopini (sumporastoj kiselini) lako se on i sulfiti oksidiraju na H_2SO_4 odnosno na sulfate:

$$2\ SO_2 + O_2 + 2\ H_2O = 2\ H_2SO_4.$$

Ta se oksidacija brže vrši na pr. pomoću halogenih elemenata:

$$SO_2 + 2\ H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2\ HJ.$$

Na tome se svojstvu sumporaste kiseline osniva reduktivno djelovanje njezino i upotreba u analitičnoj kemiji.

S organskim bojama daje SO_2 često spojeve, koji nijesu obojeni, a često djeluje na te boje vodik, što se oslobađa kod oksidacije sumporaste kiseline. Stoga se SO_2 upotrebljava za izbjeljivanje vune, svile, spužvi i slame. (Ako se te tvari bijele s klorom, postaju lomljive ili sluzave.)

Osim toga se upotrebljava sumporni dioksid za kađenje. (Poznato već u doba Homerovo.) Ovo kađenje je desinficiranje, a ujedno i desodoriranje uzduha po jednadžbi:

$$SO_2 + 2\ H_2S = S_3 + 2\ H_2O.$$

(vlažan zrak u stanovima, plijesni, kao i razvijeni H_2S).

Sumporni se dioksid upotrebljava za proizvodnju sumporne kiseline, za konzerviranje vina i hmelja, u tvornicama sladora i celuloze, u tvornicama umjetnoga leda. Njim se može gasiti vatra u dimnjacima i zatvorenim prostorijama.

Tijosumporna kiselina, $H_2S_2O_3$ nije poznata u slobodnom stanju. Njezine se soli zovu tijosulfati. Nastaju adicijom sumpora na sulfite. Najpoznatiji je natrijski tijosulfat, koji se dobiva kuhanjem rastopine Na_2SO_3 sa sumporom:

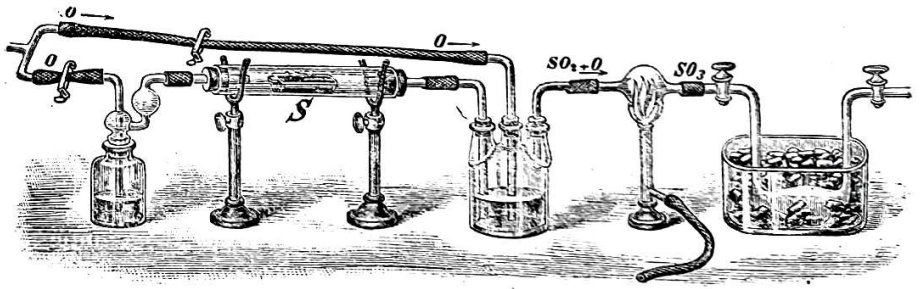
$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Dodajemo li tijosulfatu solne kiseline, ne će se izlučiti $H_2S_2O_3$, nego SO_2 i S. Najvažnije je svojstvo tijosulfatâ, da tvore rado duple u vodi topive soli. Poradi toga se $Na_2S_2O_3$ upotrebljava u fotografiji.

Sumporni trioksid, SO_3.

(Anhidrid sumporne kiseline).

Sumporni je trioksid prvi priredio Basilije Valentinus. Premda SO_2 nije kisikom najbogatiji spoj sumpora, to ipak kod spaljivanja sumpora (makar i uz velik višak kisika) postaje u glavnom samo on. Uz njega postaju istodobno tek neznatne količine SO_3. Isto tako postaju samo male količine SO_3, ako se žari smjesa od SO_2 i O, i to poradi toga, što je brzina kojom se SO_2 i O spoje i kod obične i kod više temperature veoma mala. Onako, kako se pospješuje spajanje vodika s kisikom kod obične temperature pomoću sitne platine, može se pomoću nje pospješiti i spajanje SO_2 s kisikom (Katalitičko djelovanje platine). Vodi li se smjesa od SO_2 i uzduha (kako se ona na pr. dobiva kod prženja sulfidičnih rudača), preko



Sl. 56.

slabo usijane sitne platine (platinirani azbest), nastat će SO_3 (Sl. 56.). Pare njegove hvataju se u suhim hlađenim predloškama. (Pokus.)

Sumporni trioksid postaje i kod rastvorbe nekih sulfata u žari (na pr. ferisulfat):

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3.$$

Iz t. zv. vitriolnoga ulja[1]) vadi se on blagim zagrijavanjem.

Sumporni je trioksid tekućina, koja kipi već kod 46° C. Ohladi li se ispod 15° C, ščvrsne se u prozirnu kristaličnu ledu sličnu tvar, koja se tali kod 17·7° C. Uz nazočnost tragova vlage pretvori se u neprozirne azbestu slične iglice (stabilna modifikacija), koje se tale tek kod 40° C, a sastoje od molekula $(SO_3)_3$.

Na zraku se SO_3 puši, jer se njegove pare s vlagom zraka sastave u teške magle sumporne kiseline. Bacimo li SO_3 u vodu, pištat će, kano da smo zaronili usijano željezo u vodu:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Sumporni se trioksid lako topi u sumpornoj kiselini i tvori s njom sumpornu kiselinu, koja se puši (češko vitriolno ulje — Oleum). Vodi li se SO_3 kroz usijanu cijev od porculana, raspast će se na SO_2 i O.

SO_3 upotrebljava se za proizvođenje sumporne kiseline i kod proizvođenja nekih organskih boja. U trgovinu dolazi u zatvorenim limenim kutijama.

Sumporna kiselina, H_2SO_4.

Tu kiselinu spominje već Geber (8. stoljeće), a točnije je opisuje Basilije Valentinus (15. stoljeće).

Slobodne sumporne kiseline imade u prirodi vrlo malo, tek katkada u vodama blizu vulkana. Njezine su soli (sulfati) češće; na pr. sadra $(CaSO_4 + 2\ aq.)$, anhidrit $(CaSO_4)$, gorka sô $(MgSO_4 + 7\ aq)$ i razne galice.

Sumporna kiselina postaje rastapanjem sumpornoga trioksida u vodi. Na taj način priredili su isprva sumpornu kiselinu i to poglavito žarenjem „vitriola[2])“ u retortama. Pare sumpornoga trioksida pretvorile su se u predloški pomoću vlage zraka u vitriolno ulje.

Sumporna se kiselina proizvodi danas sintezom i to na ovim osnovama:

$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2, \text{ ili}$$
$$SO_2 + O = SO_3,$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Kontaktni postupak.

$$S + O_2 = SO_2.$$
$$SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4.$$

Postupak u olovnim komorama.

1. **Kontaktni postupak.** Tvorba sumpornoga trioksida iz sumpornog dioksida i kisika pomoću katalizatora podloga je tehničkom načinu dobivanja sumporne kiseline.

[1]) Vitriolno je ulje rastopina SO_3 u H_2SO_4.

[2]) Vitriol = zelena galica.

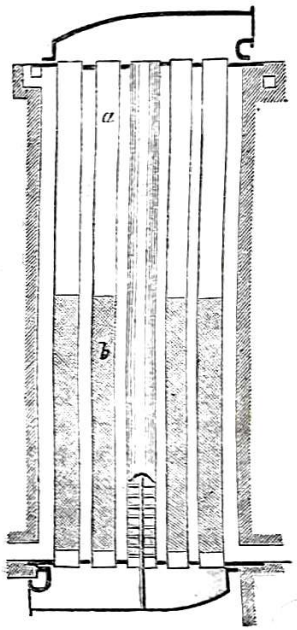
Čitav se postupak sastoji u ovim radnjama:

1. proizvođenje smjese od sumpornoga dioksida sa zrakom;
2. čišćenje ove smjese;
3. tvorba sumpornoga trioksida (anhidrida) i
4. spajanje sumpornoga trioksida s vodom u sumpornu kiselinu (tvorba hidrata).

Tvornički postupak teče ovako: Plinska se smjesa (1 vol. SO_2 : 7 vol. zraka) proizvodi prženjem sulfidičnih rudača uz obilan pristup zraka. Ona ne smije biti prašna i ne smije sadržavati arsenih spojeva (to se postizava uduvanjem vodenih para). Najzgodnija je temperatura za spajanje SO_2 s kisikom oko 500°C[1]):

$$SO_2 + O = SO_3 + 22.600\ kg\ \text{kal}.$$

Budući da se kod tvorbe SO_3 razvija mnogo topline, moraju se sprave hladiti; nared je obično takav, da očišćena hladna smjesa od SO_2 i O ulazi u aparat (slika 57.). obilazi cijevi *ab*, u kojima je na rešetkama platinirani azbest, ugrije se toplinom, koja se u cijevima stvara zbog reakcije, a onda ulazi u cijevi, dolazi u doticaj s katalizatorom i pretvori se u SO_3.



Sl. 57.

Uvodi li se SO_3 u vodu, spojit će se s njome veoma energično. Kraj toga izlaze uvijek magle od SO_3, koje znače gubitak za fabrikaciju.

Zgodnije je, ako se SO_3 uvodi u 50% H_2SO_4. Samo onda, ako se SO_3 uvodi u 77—98% H_2SO_4 i ako se neprekidnim doticanjem vode ili razrijeđene sumporne kiseline ta koncentracija uzdrži, rastopit će se sumporni trioksid momentano i savršeno.

Namjesto platine mogu se uzeti i ogarci pirita. Oni daju (kod 600°C) sa sump. dioksidom i kisikom prelazno ferisulfat, koji se opet odmah raspada:

$$Fe_2O_3 + 3\,SO_2 + 3\,O = Fe_2(SO_4)_3;$$
$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3.$$

Prednost je ovoga postupka pred onim u olovnim komorama u tom, da ne treba salitre ili dušične kiseline, da za koncentraciju ne treba goriva i da se iz SO_3, koji se u limenim kutijama transportira, lako može prirediti kiselina povoljne koncentracije.

2. **Postupak u olovnim komorama.** Sumporasta kiselina prelazi već uz utjecaj kisika zraka polagano u sumpornu kiselinu; ali je taj prijelaz tako spor, da ga tehnički ne vrijedi upotrijebiti. Stoga se uzimlju u pomoć pospješitelji reakcije.

Taj je postupak stariji od kontaktnoga, a razvio se iz pokusa, koji su išli zatim, da se pospješi (požuri) izgaranje sumpora pomoću salitre (KNO_3). U Engleskoj su već oko polovine 18. stoljeća spalili smjesu od sumpora i salitre u vlažnim olovnim škrinjama. Kiselina, koja je nastala, upotrebljavala se ne samo u Engleskoj, već i na kontinentu pod

[1]) Ako je katalizator platina.

imenom: engleska sumporna kiselina. Tek kasnije našli su, da kod ove reakcije nastaje puno više sumporne kiseline, nego što bi nastalo pomoću kisika salitre; da dakle sudjeluje kod ove reakcije i zrak, koji se nalazi u komorama.

Kao pospješitelji oksidacije sumporaste kiseline služi dušična kiselina i njezini proizvodi redukcije. Kada dušična kiselina oksidira sumporastu kiselinu, nastaje od nje same dušični oksid; on tvori s uzduhom NO_2 a ovaj s vodom opet dušičnu kiselinu, koja oksidira nove množine sumpornoga dioksida. No NO_2 može već i sam oksidirati sumporastu kiselinu, pa se tim opet reducira na dušični oksid. Prema tomu su glavne reakcije ove:

$$3\ SO_2 + 2\ H_2O + 2\ HNO_3 = 3\ \boldsymbol{H_2SO_4} + 2\ NO;$$
$$2\ NO + 3\ O + H_2O = 2\ HNO_3;$$
$$NO + O = NO_2;$$
$$SO_2 + H_2O + NO_2 = \boldsymbol{H_2SO_4} + NO.$$

Postupak uistinu nije tako jednostavan, kako je prikazan u gornjim jednadžbama, jer se stvaraju mnogi prelazni spojevi. Tako na pr. mogu SO_2 i HNO_3, pa SO_2, NO_2, O i H_2O i tako reagirati, da nastaje krut uleđen spoj $SO_2{<}^{OH}_{ONO}$, takozvana nitrozil sumporna kiselina. (Leci komoraši.) Taj spoj nastaje u olovnim komorama, ako ne pritječe dovoljna množina vode. Voda rastvara te lece na NO, NO_2 i H_2SO_4.

Tvornički postupak kod dobivanja sumporne kiseline pomoću olovnih komora sastavlja se iz ovih radnja:

1. Dobivanje sumpornoga dioksida.
2. Pretvorba sumpornoga dioksida u sumpornu kiselinu (komornu kiselinu).
3. Koncentracija i čišćenje sumporne kiseline.

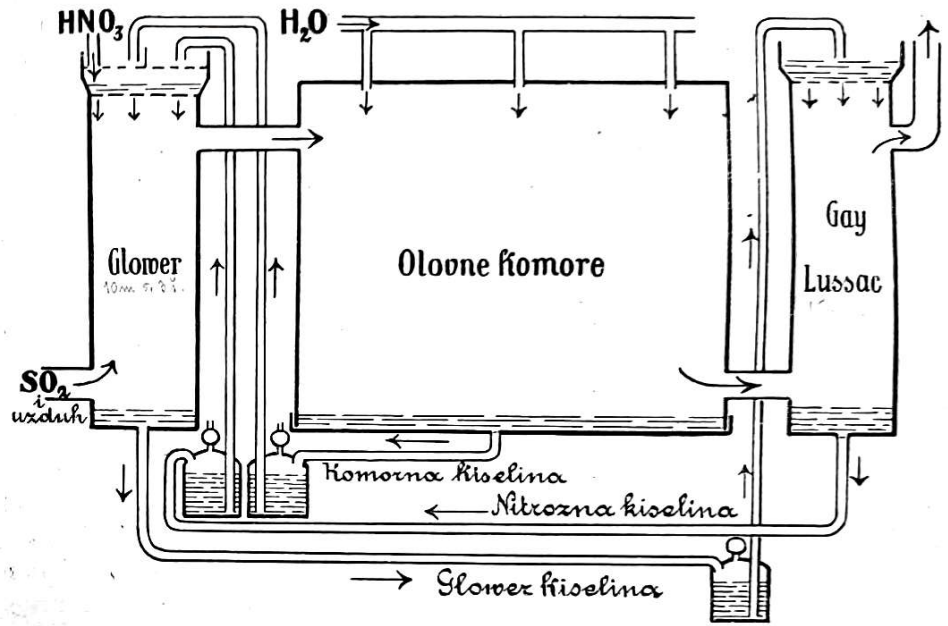
Sumporni se dioksid proizvodi u tvornicama samo izuzetno iz sumpora (kiselina za farmaceutske i analitičke svrhe, te za akumulatore). Ponajviše se on dobiva prženjem sulfidičnih rudača (pirit, halkopirit, sfalerit i dr.). Za dobivanje SO_2 služe peći, koje se zovu — pržnice. U pržnice se sipa odozgo pirit, a dolje ispadaju ogarci (Fe_2O_3). Oksidacijom sulfida razvijaju se znatne množine topline, kojom se nadolazeći sulfidi ugriju, dok se ne upale. Ta toplina služi za koncentraciju sumporne kiseline u Gloveru, gdje gdje i za proizvođenje potrebne dušične kiseline. Vrući s uzduhom pomiješani SO_2 polazi kanalom u izbu, gdje se slegne As_2O_3 i rudna prašina, koja je plinu bila primiješana. U tim su izbama katkada još postavljene i zdjele sa smjesom od $KNO_3 + H_2SO_4$, iz kojih se razvija HNO_3.

Uređenje za pretvorbu SO_2 u H_2SO_4, sastoji se od 3 dijela: 1. Glover — toranj; 2. olovne komore i 3. Gay-Lussac — toranj.

Vruća plinska smjesa ulazi odozdo u (10 m visok i 3 m širok) toranj Glover (Sl. 58.), koji je načinjen od olovnih ploča, a rešetasto ispunjen opekama, koje kiselina ne rastvara. Preko tih opeka curi odozgo kapljevina, koja je u glavnom smjesa od kiseline sa Gay-Lussac-tornja (Nitroze) i sumporne kiseline iz olovnih komora.

Toj se smjesi, za naknadu gubitaka na dušičnim spojevima (tokom fabrikacije, ako se ne upotrebljava salitra) dodaje nešto dušične kiseline. Vrući (300°C) plinovi vade iz nitroze sve u njoj rastopljene dušične spojeve, rastvaraju novo primiješanu HNO_3, istjeraju neki dio vode iz komorne kiseline (60—66% H_2SO_4), tako da se ona koncentrira (na 80% H_2SO_4); a sami se radi toga sve više ohlađuju tako, da u gornjem dijelu Glovera već može nastati nešto sumporne kiseline ($^1/_{10}$ — $^1/_6$ cjelokupne množine sumporne kiseline). Plinska smjesa

ulazi sada u olovne komore. Budući da kod tvorbe sumporne kiseline sudjeluju sami plinovi i pare (SO_2, zrak, dušični oksidi i vodene pare), potrebne su za vršenje glavnoga dijela reakcije velike prostorije — olovne komore[1]). To su velika prizmatična ili valjkasta



Sl. 58.

zvona (od olovnih ploča), koja sjede u plitkim olovnim zdjelama. U prve olovne komore uvodi se još i vodena para[2]) (ili raspršena voda), zadnja služi za ohlađivanje i sušenje plinova, prije ulaska u Gay-Lussac — toranj. Gotova (razrijeđena 66%) sumporna kiselina (komorna kiselina[3]) pada kao sitna kiša na zdjele olovnih komora. Iz plinske smjese nestalo je SO_2, kisika i vodenih para, a ostao je sav dušik zraka, s nešto kisika i svi dušični spojevi. Od njih su plinovi crveno smeđe boje. Da se ti spojevi dušika s kisikom (pospješitelji reakcije) ne izgube, uvodi se ostatak plinova u Gay-Lussac-toranj[4]). Tu se dušični spojevi (temp. 40°C) rastope u gustoj sumpornoj kiselini (80%), koja dolazi iz Glovera[5]), pa odozgo curi preko koksa. Tako postaje tako zvana „nitroza". Ona se opet diže na Glover, u kojem se svi rastopljeni dušični spojevi toplinom istjeraju iz nitroze i ponovno uvode u tok fabrikacije. Kod izlaska iz Gay-Lussac — tornja moraju biti plinovi bez boje. Teoretski izišao bi na kraju uređenja samo dušik (uzduha), koji se pušta natrag u zrak; ali se uz to uvijek gubi nešto dušičnih oksida, a još uvijek je nešto malo i SO_2 u tome plinu.

Koncentracija i čišćenje komorne kiseline. Prva se koncentracija (do 80% H_2SO_4) vrši u otvorenim plitkim olovnim tavama — tava-

[1]) Sadržaja su 1000—2000 m^3. Treba li isprženiti x kg pirita u 24 sata, onda je potrebno $x/_2$ m^3 prostora u olovnim komorama.

[2]) Za svaki kg sumpora 2·5 kg vode.

[3]) 100 kg sumpora daje 290—300 kg sumporne kiseline (teoretski 306 kg).

[4]) 15 m visok, a ispunjen koksima.

[5]) Jedan dio kiseline, što izlazi iz Glovera, tjera se na Gay-Lussac, drugi se prodaje ili se upotrebljava za fabrikaciju superfosfata (gnojiva). Za daljnje koncentriranje ona nije zgodna, jer je tamne boje i jer sadrži željeznih spojeva.

šica. Dalje se sumporna kiselina ne može u olovnim komorama koncentrirati, jer bi se olovo počelo rastapati. Prije se tavašica koncentrirala destilacijom iz retorte od platine, kasnije od stakla (ili isparivanjem u porculanskim zdjelama). Kod destilacije raste vrelište do 317°C (750 mm), a onda prelazi kiselina s 98·5% H_2SO_4. Sama se H_2SO_4 destilacijom ne može dobiti, jer se ona kod te temperature već disocijira.

Sirovoj su sumpornoj kiselini još primiješane male količine arsenih i olovnih spojeva.

Cijelu sumpornu kiselinu dobit ćemo, ako destiliranoj kiselini dodajemo potrebnu količinu SO_3. Ohladi li se 98·5% kiselina nešto ispod 0°, to se iz nje izlede leci same sumporne kiseline. Oni se od matičnice rastave centrifugacijom, pa se u svrhu daljnjega čišćenja ponovno tale i ponovno ohlade do kristalizacije, sve dok nije postignuto konstanto talište od 10° C (spec. tež. 1·85 kod 15° C).

Čista gusta **engleska sumporna kiselina**, koja se nalazi u prometu, uljasta je tekućina, spec. tež. 1·84, bez boje, vrije kod 317° C uz djelomični raspad na SO_3 i H_2O [1]), a kod 0° C se ledi. Cijela sumporna kiselina nije elektrolit (ne vodi elektr. struju). Razrijedi li se vodom, veoma se ugrije [2]) i postaje elektrolitom [3]). Sumporna kiselina privlači pohlepno vlagu iz uzduha i iz svih drugih vlažnih plinova (stoga ona služi za sušenje njihovo), pa vadi iz nekih organskih spojeva vodik i kisik tako, da mnogi od njih pouglje. To je uzrok, da sumporna kiselina prouzrokuje smrt čovjeka (nesreće u tvornicama sumporne kiseline. Ustuk je *MgO*). Čistu celulozu (papir) pretvara ona u vegetabilni pergamenat. Ona apsorbira neke plinove na pr. etilen i sumporni trioksid.

Rastopina SO_3 u H_2SO_4 puši se već kod obične temperature, a zove se **sumporna kiselina, koja se puši** ili **češka sumporna kiselina.**

Češka se sumporna kiselina pravila ponajprije iz pirita, odnosno zelene galice ili vitriola; od tuda joj i ime Nordhauško vitriolno ulje (Oleum).

Na kovine djeluje sumporna kiselina na dva načina. Nekoje kovine zamjenjuju vodik sumporne kiseline već uz običnu temperaturu i uz prisutnost vode. Velimo, da se rastope već kod obične temperature u razrijeđenoj sumpornoj kiselini uz razvijanje vodika. Druge kovine mogu tek vodik zamijeniti, kad je kiselina vruća i gusta.

Kada se one rastope u sumpornoj kiselini, ne razvija se vodik, nego postaju proizvodi reduktivnoga djelovanja vodika na sumpornu kiselinu (SO_2, H_2S), koji se pojave namjesto vodika. Neke kovine (zlato, platina) uopće ne djeluju na sumpornu kiselinu.

[1]) Ovaj raspad počinje već kod 30° C, a potpun je kod 450° C. Iznad te temperature raspada se i SO_3 dalje na SO_2 i S.

[2]) Stoga treba sumpornu kiselinu ulijevati u vodu, a ne obratno.

[3]) Prijelaz sumporne kiseline u ione spojen je s razvitkom velikih množina topline (17.000 cal.).

Sumporna je kiselina dvobazična; ona tvori dva niza soli: hidrosulfate $MHSO_4$ i normalne sulfate M_2SO_4.

Sulfati su većinom stalni u višoj temperaturi. Hidrosulfati gube u žari ponajprije vodu i prelaze u pirosulfate:

$$2\,KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O.$$

Žare li se pirosulfati dalje, ispustit će SO_3, a ostat će normalni sulfati:

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3.$$

Neki se normalni sulfati u žari rastvore i prelaze u okside.

Budući da je sumporna kiselina teže hlapiva, nego solna i dušična kiselina (i druge), može ona ove kiseline istjerati iz njihovih soli, premda je uistinu kod obične temperature slabija od njih (manje disocijirana).

Vodena rastopina sumporne kiseline sadrži ione $H^{\cdot}$ i HSO'_4, a u posve rijetkoj se rastopini raspadaju ioni HSO'_4 na $H^{\cdot}$ i SO_4''. Ovaku postepenu elektrolitičnu disocijaciju pokazuju sve višebazične kiseline.

Engleska se sumporna kiselina mnogo upotrebljava. Pomoću nje prave se naveliko mnogi važni kemijski spojevi, na pr. mnogi sulfati, umjetna fosfatna gnojiva, mineralne vode (soda vode), soda po Leblancu, nitroglicerin, puščani pamuk, stearinske svijeće, grožđani slador i t. d.

Sumporna kiselina, koja se puši, upotrebljava se kod pripreme organskih boja.

U kemijskom laboratoriju služi sumporna kiselina za razvijanje vodika. Njom se suše razne tvari (eksikatori) i prave se sulfati.

Sulfati ili soli sumporne kiseline dobivaju se:

1. Utjecajem kovina, kovinskih oksida, hidroksida ili sulfida na sumpornu kiselinu.
2. Pretvorbom soli drugih kiselina pomoću sumporne kiseline:

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O + CO_2.$$

3. Utjecajem sumporne kiseline ili topivoga sulfata na soli s kovinom, koje je sulfat netopiv:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,NaCl.$$

4. Oksidacijom sulfida: $ZnS + 2\,O_2 = ZnSO_4$.

Sulfati su topivi u vodi. Barijski i olovni sulfat ne tope se u vodi (stroncijski i kalcijski sulfat teško su topivi).

Mnogi se sulfati rastvore na crvenom usijanju na kovinske okside; ako se žare s ugljenom, rastvore se svi sulfati i prelaze u sulfide (okside i t. d.).

Reakcije na sumpornu kiselinu. Sumporna kiselina i svi topivi sulfati daju s rastopinom koje barijske soli bijel talog od $BaSO_4$ [1]), koji nije topiv u kiselinama. Netopiv sulfat pretvorit ćemo u topiv sulfat, ako ga talimo s natrijskim karbonatom.

[1]) To je reakcija na ion SO_4'' (sulfatni ion), jer se reakcija izvodi u vodenoj rastopini, u kojoj su i sumporna kiselina i sulfati disocijirani na svoje ione.

Ugljični bisulfid, CS_2.

(Sumporni ugljik).

Kao što postaje ugljični dioksid sintezom iz ugljika i kisika, tako se može sintezom proizvesti i ugljični bisulfid. U tu svrhu vode se sumporne pare preko zažarenoga ugljena (električna peć).

Sumporni ugljik je žitka poput vode bistra, otrovna, lako hlapljiva tekućina pronicava etirska mirisa, koja svjetlost jako lomi. Na uzduhu se oboji žuto i zaudara onda po gnjiloj rotkvi. Vrije već kod 46° C, veoma se lako zapali. Cijenjeno je rastapalo za *J*, *S*, *P*, masti i kaučuk. U rahle vrsti tla uštrcava se kao ustuk protiv filoksere.

Analogno ugljičnom dioksidu je i ugljični bisulfid anhidrid kiseline H_2CS_3 (trithiokarbonska kiselina). Njezine su soli poznate:

$$BaS + CS_2 = BaCS_3.$$

Selen, *Se*. U olovnim komorama sliježe se vremenom crvenkast mulj, u kojem imade selena dioksida (iz pirita). Taj se elemenat topi kao i sumpor u CS_2. Iz rastopine kristaliziraju crveni prozirni leći. Osim uleđene i amorfne modifikacije poznata je kovinska modifikacija, koja vodi munjinu, ali na vodljivost veoma utječe svjetlost.

H_2Se vrlo nalikuje na H_2S. Iz otopina kovinskih soli obara selenide.

Seleni dioksid SeO_2 dobiven spaljivanjem prelazi s vodom u selenastu kiselinu H_2SeO_3, a ova oksidacijom (na pr. sa *Cl*) u selenu kiselinu H_2SeO_4.

Telur, *Te*. Nalazi se u prirodi elementaran, ali i u spoju sa zlatom, srebrom i bizmutom ponajviše u Sedmogradskoj i na Altaju. Amorfni telur crn je prah, kovni telur bijel je poput srebra i dobar vodič topline i munjine. Telurni su spojevi slični spojevima sumpora.

Pregled elemenata hrpe kisika.

Elementi kisik, sumpor, selen i telur tvore prirodnu skupinu. Njihovi spojevi s vodikom sastavljeni su po formuli H_2R, a njihovi su spojevi s kisikom sastavljeni po formulama RO_2, RO_3; kiseline su H_2RO_3 i H_2RO_4.

Postepena promjena fizičkih svojstava vidi se iz ove skrižaljke:

Elemenat	Atomna tež.	Specif. tež.	Talište	Vrelište	Boja
O	16	1·124	—	— 181·4°	svijetlo modra
S	32·07	1·97—2·07	119·25°	448	žuta
Se	79·2	4·2 —4·8	217	680	crvena
Te	127·5	6·2	452	bijela žara	crna

S atomnom težinom, koja raste, rastu i vrijednosti fizikalnih konstanta tih elemenata, a po izvanjem licu postaju prema *Te* sve sličniji kovinama.

Stalnost spojeva vodika i jakost kiselina pada prema teluru.

Od svih ovih elemenata poznate su alotropne modifikacije.

Fosfor[1], P = 31.

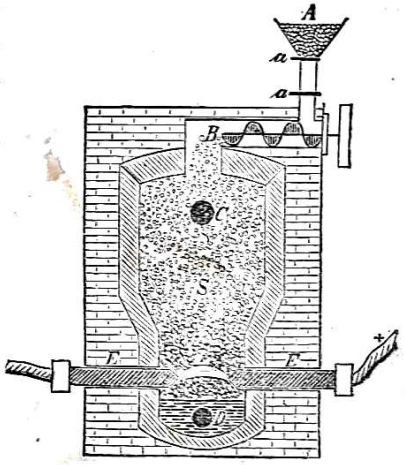
U prirodi nema slobodna fosfora, već samo fosfornih spojeva. Najvažniji je spoj fosfora kalcijski fosfat, (sô fosforne kiseline), koji se nalazi u rudi apatitu i u fosforitima (Florida, Algir, Canada i t. d.). Kalcijskoga fosfata imade u biljnom i u životinjskom organizmu; osobito mnogo ga imade u kostima (58%).

Do nedavna dobivao se fosfor iz kosti ovako: Iz kosti se vadi mast pomoću benzina, a hrskavica se vodenom parom pretvori u kelje, ili se pak kosti prže. Mineralni ostatak, t. zv. koštana zemlja ili koštani pepeo, koji imade preko 85% kalcijskoga fosfata, (a uz to magnezijskoga fosfata, kalcijskoga karbonata i kalcijskoga fluorida), samelje se u sitan prah i pomiješa sa sumpornom kiselinom (iz komora):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaSO_4.$$

Nastali monokalcijski fosfat izlužuje se vodom i ispari do gusta, pa izmiješa s ugljenom i žari ponajprije do crvenoga usijanja, a zatim se žari u glinenim retortama do bijele žare. Monokalcijski fosfat prelazi najprije u metafosfat, a utjecajem ugljena na metafosfat izlučuje se fosfor:

$$Ca(H_2PO_4)_2 - 2\,H_2O = Ca(PO_3)_2;$$
$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = \boldsymbol{P_4} + 10\,CO + Ca_3(PO_4)_2.$$



Sl. 59.

Iz retorta destilira smjesa od fosfornih para sa *CO*, koji sprečava izgaranje fosfora. Ta se smjesa vodi u predloške, koje su pune vode. U njima se zgusne fosfor.

Dok kod ove redukcije u ostacima zaostaje $^1/_3$ fosfora, dobiva se čitav fosfor tako, da se redukcija izvodi pomoću žare električnoga luka u t. zv. električnim pećima uz dodatak pijeska (Sl. 59.). U tu svrhu miješa se fosforit s ugljenim i kremenim pijeskom i sipa kod *A* pomoću vijka *B* u peć:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 + 10\,C = \boldsymbol{P_4} + 10\,CO + 6\,CaSiO_3.$$

Budući da ta smjesa dolazi u neposredni dodir s izvorom energije, to se toplina iscrpe posvema, osim toga otpada potreba rastvaranja fosforita sa sumpornom kiselinom, sav se fosfor dobiva, a raditi se može neprekinuto. Kod *C* izlazi ***P***, a kod *D* drozga.

Na godinu se producira od prilike 3.000 t. fosfora. [Uglavnom Francuska (Lyon), Engleska (Birmingham) i Rusija.]

---

[1]) Imenom fosfor (nosilac svjetlosti) označili su sve tvari, koje svijetle, a da nijesu ugrijane na visoku temperaturu (fosforescencija). Danas se tim imenom označuje posebni elemenat, koji to svojstvo ima.

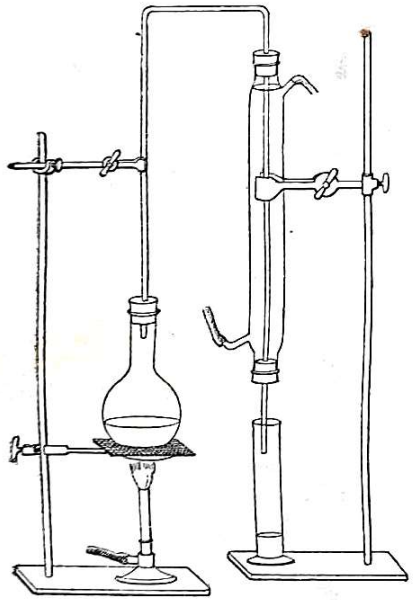
Na oba načina dobiveni fosfor još nije posve čist, zato se ponovno destilira s vodenim parama (u atmosferi CO_2), tali se ispod vode, precijedi kroz kožu i ulije u kalupe, gdje se stvrsne u šipkama.

Svježe proizvođeni fosfor je krutina bez boje (kasnije postaje žućkast), prozračan, sjaja poput voska, kod obične temperature može se rezati kao vosak (pokus), a kod niske temperature je krt. Kristalinične je strukture, što se vidi, kada dušična kiselina izjeda šipku fosfora. On se tali kod 44·4° C, vrije kod 290° C, te prelazi u pare bez boje, koje su 4·5 puta gušće od uzduha (mol. težina = 124). Iz ove gustoće i spojne težine fosfora (31) slijedi, da se molekuli kod te temperature sastoje od 124 : 31 = 4 atoma. Tek iznad 1500° C počinje se disocijacija na molekule s 2 atoma.

U vodi se fosfor ne topi, u masnim uljima, alkoholu i etiru topi se, no najlakše se topi u sumpornom ugljiku. (Pokus.) Iz ove rastopine izledi se fosfor u lecima teseralnoga sustava.

Pokus. Komadić fosfora rastopi se u sumpornom ugljiku (u kušalici). Ta se rastopina nalije na bugačicu. Čim CS_2 ishlapi, upali se fosfor i izgori zajedno s bugačicom.

U suhom i kemijski čistom kisiku fosfor se ne mijenja, ali se oksidira veoma brzo, ako je kisik vlažan, pa se često pomoću topline, koja se kod oksidacije razvija i zapali. Ako je kisik razrijeđen s drugim plinom, kao na pr. u zraku, onda će fosfor kod oksidacije svijetliti, a uz to će postati ozon. Čim se namjesto uzduha uzimlje čisti kisik, prestat će uz obični pritisak svijetlenje. Na vlažnu uzduhu oksidira se fosfor kod obične temperature na P_2O_3, zato se puši i svijetli u mraku (pokus). Fosfor se zapali na uzduhu kod +40° C, a može se upaliti i u toploj vodi, ako mu se dovodi kisika (pokus).



Sl. 60.

U sudbenim slučajevima vodi se dokaz otrovanja fosforom na temelju svijetlenja njegovih para u mraku

U tikvici (Sl. 60.) ugrije se mala količina sumnjivoga predmeta s vodom. Fosforne pare hlape zajedno s vodenim parama i dolaze u hladilo, gdje zasvijetle, jer se vodene pare kondenziraju, a tada se fosforne pare sastaju s uzduhom.

Fosfor je žestok otrov[1]) (0·1 *g* je smrtonosan, ako dođe na otvorene rane ili u želudac), već samo udisanje njegovih para veoma je škodljivo.

Fosfor se upotrebljava kod pripreme prostih žigica, kao otrov za miševe i štakore i za proizvodnju ostalih fosfornih spojeva.

[1]) Ustuk: Izvana klorno vapno i mast, iznutra sluzave tekućine s umiješanim *MgO*.

G. 1848. pronašao je Schrötter, da na površini fosfora nastaje crvena kora, ako se fosfor pod vodom izvrgne dulje vremena sunčanoj svjetlosti. Ta crvena kora dade se jačim grijanjem bez ostatka, a i bez prirasta težine pretvoriti u žuti fosfor, ona se dakle sastoji samo od fosfora, koji je u tom alotropijskom stanju crvene boje, pa se stoga zove crveni fosfor za razliku od žutoga, od kojega je postao.

Pretvorba žutoga fosfora u crveni vrši se naveliko tako, da se obični fosfor izvrgne u zatvorenoj posudi temperaturi od 250°—300° C. Iz rastaljenoga se fosfora izlučuju crvene kore, a napokon se sav žuti fosfor pretvori u crvenu krutinu. Ova se obično ispere s kojim rastapalom za žuti fosfor, da se uklone zadnji tragovi žutoga fosfora, pa je onda tamno crveni prah, koji na zraku ostane veoma dugo nepromijenjen (stabilna modifikacija).

Kad žuti fosfor prelazi u crvenu modifikaciju, razvija se znatna množina topline i to za svakih 31 *g* fosfora 273 kal:

$$P \text{ (žut)} = P \text{ (crven)} + 273 \text{ kal.}$$

U crvenom fosforu ima manje energije, nego li u žutom fosforu.

Crveni je fosfor kristalinični prašak bez sjaja, tamno crvene boje, ne fosforescira, s kisikom se spaja tek iznad 240° C, ne topi se u sumpornom ugljiku i nije otrovan. Žarimo li crveni fosfor do vrelišta, pa ohladimo li pare naglo, to će se zgusnuti u kapljice žutoga fosfora.

Crveni se fosfor upotrebljava u industriji žigica i za pripremu mnogih kemijskih preparata.

Crveni fosfor nije jednolična tvar. Mulji li se vodom, zaostat će ljubičaste kovinske čestice metalnoga fosfora, koji se može dobiti kristalizacijom fosfora iz rastopine u olovu. Vjerojatno je, da je crveni fosfor rastopina bijeloga fosfora u metalnom fosforu.

Fosfor je pronašao hamburški trgovac i alkemista Brand g. 1674. Alkemisti su nastojali manje vrijedne tvari pretvoriti u zlato pomoću kamena mudraca ili eliksira (neke umišljene tekućine). Brand je istražio mokraću, ispario je do suha, a suhi je ostatak pomiješao s pijeskom, destilirao u glinenoj retorti i tako dobio neku tvar, koja je u tami svijetlila — fosfor. U mokraći ima fosfornih spojeva (natrijski amonijski hidrofosfat), koji su se pomoću ugljika istodobno prisutnih organskih tvari reducirali i ispuštali fosfor. Brand je tajio svoj izum, a pokazao je i prodavao fosfor veoma skupo; naskoro pako (g. 1679.) proizveli su ga Kunkel i Boyle ali je ostao skup[1]), sve dok nije Gahn našao g. 1769., da i u kostima imade fosfora. God. 1771. proizveo je Scheele fosfor iz kosti.

Proizvođenje žigica. Stari su narodi tegotnim načinom proizveli vatru. Pretvorbom mehaničke radnje u toplinu, zapalili su lako upaljive tvari. (Rimljani na pr. trljali su drvo lovora i bršljana ili su palili sumpor pomoću iskara kod sudara tvrdoga kamenja.) U srednjem vijeku napalila se vatra kresivom, čelikom i gubom, a tek u 19. vijeku zamijenila su se mehanička sredstva kemijskim. Među njih spada zapaljivanje vodika sitnom platinom (Döbereiner); palenje sladora pomoću kalijskoga klorata i sumporne kiseline, a napokon kao početak razvitka moderne industrije upotreba lako upaljivoga fosfora (g. 1832.).

God. 1812. izumljene su na tom temelju žigice močilice. To su bili drveni štapići, koji su se ponajprije zamočili u taljeni sumpor, a onda u gustu kašu od $KClO_3$, S i arapske gume. Osušene šipke palile su se močenjem u gustu sumpornu kiselinu.[2])

[1]) Još god. 1730. stajala je 1 unca (35 *g*) fosfora 16 dukata, a danas stoji 1 *kg* oko K 5.

[2]) 100 kom. takovih šibica stojalo je K 1·40.

Proste ili sumporne žigice pronašao je Irinyi god. 1832. On je zamočio drvca prvo u staljeni sumpor, a onda u kašu od dekstrina sa minijem i 5% običnoga fosfora.

Poradi opasnosti tih žigica, zabranjene su one u mnogim državama, pa se nadomještaju sigurnosnim ili t. zv. švedskim žigicama.

Moderna žigica sastoji se od dva dijela: od šipke (drvo, voštanica, papir i t. d.) i od glavice. Za paljenje je potrebno: 1. tvar, koja se trenjem lako upali (fosfor ili antimoni sulfid). 2. tvari, koje unutarnje trenje povisuju (stakleni ili kremeni prašak); 3. tvari, koje pospješuju gorenje (kalijski klorat, olovni superoksid, kalijski bikromat i t. d.); 4. ljepilo, koje će slijepiti pojedine sastavine glavice; 5. tvari, koje prenose gorenje na šipku (sumpor, parafin); 6. tvari, koje sprečavaju otpadanje sagorjele glavice (amonijski fosfat).

Upotrebljava li se žuti fosfor, to je on u lakiranoj glavici — sumpornjače — sumporne žigice (g. 1832.). Upotrebljava li se crveni fosfor, to je on (zajedno sa staklenim praškom i dr.) na hrapavoj plohi, o koju se žigica tare — švedske žigice (g. 1870.).

Žigičina drvca učvrste se između daščica u t. zv. okvire, pa se zamoče s krajevima, što iz okvira proviruju ponajprije u rastopinu amonijskoga fosfata, nakon sušenja u staljeni parafin, a onda u upaljive tvari, koje su izmiješane s ljepilom u gustu kašu, pa će tvoriti žigicama glavice. Šibice se oprezno suše, a sumpornim se žigicama lakiraju glavice.

Fosfor i vodik.

Sva tri spoja fosfora s vodikom dobit ćemo, ako dodajemo kalcijskom fosfidu vode[1]). Tu ponajprije nastaje **kapljeviti fosforni vodik** kemijskoga sastava P_2H_4, koji se na zraku već kod obične temperature upali, a veoma je nestalan, pa se brzo raspada na kruti fosforni vodik $(P_2H)_6$ i na plinasti fosforni vodik, PH_3:

$$Ca_2P_2 + 4\,H_2O = \boldsymbol{P_2H_4} + 2\,Ca(OH)_2;$$
$$15\,P_2H_4 = \boldsymbol{(P_2H)_6} + 18\,\boldsymbol{PH_3}.$$

Plinasti fosforni vodik, PH_3.

Plinasti fosforni vodik ili fosfin dobiva se čist grijanjem fosfora s rastopinom kalijskoga hidroksida u 80% alkoholu:

$$P_4 + 3\,KOH + 3\,H_2O = \boldsymbol{PH_3} + 3\,KH_2PO_2.$$

Kao nuzgredni proizvod nastaje kalijski hipofosfit.

Ne dodaje li se kod proizvodnje PH_3 alkohola, upalit će se razvijeni fosforni vodik, jer su mu primiješani tragovi kapljevitoga fosfornog vodika.

Plinasti je fosforni vodik bez boje, a neugodna mirisa poput gnjile ribe. Veoma je otrovan. Upali se lako i izgara na uzduhu svijetlim plamenom tvoreći karike bijeloga dima od P_2O_5. Halogeni ga elementi rastvaraju.

Po svome kemijskom sastavu sličan je amonijaku, samo su njegova bazična svojstva mnogo slabija.

Na lakmus više ne djeluje, ali se spaja s halogenovodicima u soli fosfonija. Jodfosfonij PH_4J je prozirna uleđena krutina alemova sjaja, koja utjecajem KOH opet ispušta PH_3.

[1]) Analogne reakcije jesu: dobivanje ugljikovodika iz karbida i vode, dobivanje amonijaka iz magnezijskoga nitrida i vode.

Fosfor i halogeni elementi.

Svi spojevi halogenih elemenata s fosforom nastaju sintezom. Najvažniji su fosforni triklorid, PCl_3 i fosforni pentaklorid, PCl_5. S klorom se žuti fosfor spaja uz pojavu svjetlosti.

Fosforni triklorid, PCl_3 dobiva se utjecajem klora na suvišak crvenoga fosfora. To je tekućina bez boje, zagušljiva mirisa, koja se na zraku puši, jer privlači vodene pare. Radi toga se rastvara na fosforastu kiselinu i klorni vodik:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

Fosforni pentaklorid, PCl_5. Navodi li se na hlađeni fosforni triklorid tako dugo klor, dok se PCl_3 ne pretvori u suhu krutinu, dobit će se PCl_5. To je žućkasta kristalinična tvar, koja lako sublimira (40° C). Njegove pare veoma draže sluznice. Voda rastvara fosforni pentaklorid:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2\,HCl;\quad POCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_4 + 3\,HCl.$$

Kako na vodu, tako utječe PCl_5 i na druge tvari zamjenjujući kisik s klorom. Stoga se upotrebljava ponajviše u organskoj kemiji.

Spojevi fosfora s kisikom.

Poznati su: P_2O_3, fosforni trioksid ili anhidrid fosforaste kiseline, P_2O_4, fosforni tetroksid i P_2O_5, fosforni pentoksid ili anhidrid fosforne kiseline.

Pregled kiselina s fosforom.

Fosforni trioksid, P_2O_3[1]).

Vodi li se na fosfor, koji je ugrijan do 30° C, polagana struja suhoga uzduha, to će postati bijela vosku slična krutina, koja se od fosfornoga pentoksida razlikuje niskim talištem (22·5° C) i vrelištem (173° C). Mjerenje gustoće para dovelo je do molekularne formule P_4O_6. Taj se spoj zove fosforni trioksid, jer se prije označio empirijskom formulom P_2O_3. Fosforni trioksid je anhidrid fosforaste kiseline:

$$P_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_3.$$

[1]) Empirijska formula.

Fosforasta kiselina, H_3PO_3 dobiva se rastvaranjem PCl_3 s vodom:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

(Namjesto same vode bolje je uzeti koncentriranu klorovodičnu kiselinu, jer se onda kod reakcije razvija manje topline.)

Kisela se tekućina uvari na vodenom kupatilu. Nakon ohlađenja kristalizira fosforasta kiselina (talište 74° C). Fosforasta kiselina lako prelazi u fosfornu kiselinu, stoga je ona reduktivno sredstvo. Ona je dvobazična kiselina, njezine se soli zovu fosfiti.

Fosforni pentoksid, P_2O_5.

Fosforni pentoksid postaje, ako fosfor izgori uz dovoljan pristup suhoga uzduha ili ako izgori u kisiku (sinteza). To je poput snijega bijela pahuljasta tvar bez mirisa, koja veoma željno privlači vlagu, pa se stoga na uzduhu brzo razmoči, a u vodi pišti, te prelazi uz razvijanje znatnih množina topline ponajprije u metafosfornu kiselinu:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3.$$

Ova pak prelazi brzo u ortofosfornu kiselinu:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4,$$

najbrže, ako se ugrije rastopina metafosforne kiseline, do vrelišta. Poradi toga prelaza zove se fosforni pentoksid anhidrid fosforne kiseline. Fosforni pentoksid služi za sušenje plinova, i kao sredstvo, kojim se vade elementi vode iz organskih spojeva.

Ortofosforna kiselina, H_3PO_4.

Ortofosforna kiselina ili fosforna kiselina naprosto hidrat je fosfornoga pentoksida. P_2O_5 daje s vodom konačno H_3PO_4. Oksidira li se fosfor dušičnom kiselinom, postat će također fosforna kiselina:

$$3\,P + 5\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_3PO_4 + 5\,NO.$$

Iz svojih soli — fosfata — dobiva se fosforna kiselina, ako se one preliju sumpornom kiselinom:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,H_3PO_4 + 3\,CaSO_4.$$

Uzima li se za proizvodnju fosforne kiseline koji prirodni fosfat, to je dobivena fosforna kiselina nečista.

Fosforni pentaklorid daje s vodom fosfornu i solnu kiselinu. Reakciju možemo tumačiti tako, da se ponajprije zamijene svi atomi Cl sa OH:

$$PCl_5 + 5\,HOH = P(OH)_5 + 5\,HCl.$$

Spoj $P(OH)_5$, (fosforni hidrat), koji bi se zapravo morao zvati ortofosforna kiselina, nije poznat; od njega se odmah odijeli 1 molekul vode i tako postaje kiselina H_3PO_4:

$$H_5PO_5 - H_2O = H_3PO_4.$$

Ispari li se na koji god način dobivena rastopina fosforne kiseline do gusta (150° C), to će se fosforna kiselina iz ohlađene rastopine izlediti u rombijskim stupolikim lecima, koji se na vlažnom uzduhu razmoče, a u vodi se veoma lako tope. Vodena rastopina fosforne kiseline nije otrovna, obraća modru boju lakmusa na crveno, a ugodna je kisela ukusa.

Fosforna kiselina trobazična je kiselina. Ona tvori tri niza soli: primarne mono- (ili dihidro), sekundarne di- ili (hidro) i tercijarne tri- (ili normalne) fosfate. Na pr. KH_2PO_4 monokalijski fosfat, Na_2HPO_4 dinatrijski fosfat i Ag_3PO_4 trišrebrni fosfat. Primarni su fosfati svi topivi u vodi, njihove rastopine slabe su kisele reakcije.

Sekundarni i tercijarni fosfati alkalija tope se u vodi, bazične su reakcije.

Reakcije na fosfornu kiselinu (PO_4''') su ove: Vodene rastopine fosfata daju sa srebrnim nitratom žut talog od srebrnoga fosfata, koji se topi u HNO_3 i NH_3.

Za kvantitativno određivanje fosforne kiseline služi talog od magnezijskoga amonfosfata ($MgNH_4PO_4 + 6\,aq$), koji postaje, ako pomiješamo rastopinu fosfata s magnezijskim sulfatom, salmijakom i amonijakom.

Najosjetljiviji je reagens na fosfornu kiselinu amonijski molibdat. Taj se reagens može dodavati i rastopinama, koje su priređene iz netopivih fosfata pomoću koje kiseline. Imade li u kojoj rastopini ma i tragova fosforne kiseline ili fosfata, staložit će se žut talog, ako joj dodajemo amonijskoga molibdata i dušične kiseline, pa smjesu onda blago ugrijemo.

Fosforna kiselina služi u medicini, od fosfata prave se umjetna gnojiva.

Pirofosforna kiselina, $H_4P_2O_7$.

Ugrije li se ortofosforna kiselina oprezno do 213° C, to ona prelazi u pirofosfornu kiselinu, a žari li se dinatrijski fosfat do slabo crvenoga usijanja, otpustit će vodu i prelazit će u natrijski pirofosfat:

$$2\,H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7; \quad 2\,Na_2HPO_4 - H_2O = Na_4P_2O_7.$$

Natrijski se pirofosfat može pretvoriti u olovni pirofosfat. Rastvori li se taj pirofosfat pomoću sumpornoga vodika, dobit će se vodena rastopina pirofosforne kiseline.

Pirofosforna kiselina kristalinična je krutina, koja se u vodi lako topi, a grije li se ta rastopina, prelazit će pirofosforna kiselina u ortofosfornu.

Pirofosforna se kiselina razlikuje od ortofosforne kiseline raznim reakcijama, na pr. pomoću srebrnoga nitrata, koji sa pirofosfornom kiselinom i pirofosfatima daje bijeli talog od $Ag_4P_2O_7$, dok je talog Ag_3PO_4 žute boje.

Metafosforna kiselina, HPO_3.

Žari li se pirofosforna kiselina do slabo crvenoga usijanja, otpustit će ona vodu, a zaostaje metafosforna kiselina: $H_4P_2O_7 - H_2O = 2\,HPO_3$.

Kada se fosforni pentoksid rastopi u vodi, postaje ponajprije metafosforna kiselina.

To je mekana ljepiva, katkada staklasta tvar, koja i onda tek polako hlapi, kada se veoma jako užari, pa stoga u žari pretvara i sulfate u meta-

fosfate. U vodi se topi i prelazi polagano u ortofosfornu kiselinu. Metafosforna je kiselina jednobazična.

Metafosfati postaju žarenjem primarnih ortofosfata:

$$2\,NaH_2PO_4 - H_2O = 2\,NaPO_3.$$

Metafosforna se kiselina najbolje pozna po djelovanju na rastopinu bjelanceta. Iz nje ispada (zgruša se) bjelanjak, ako joj dolijemo metafosforne kiseline.

Hidroliza.

Vidjeli smo, da nema alkalifosfata, koji bi reagirao neutralno na lakmus. Dok primarni fosfati reagiraju kiselo, pokazuju sekundarni fosfati već slabu bazičnu reakciju, a tercijarni su fosfati očite bazične reakcije. Ta se pojava može tumačiti na ovaj način: Fosforna se kiselina disocijira, kano i svaka druga višebazična kiselina u vodenoj rastopini postepeno tako, da se u toj rastopini nalazi najviše aniona H_2PO_4' manje HPO_4'' i veoma malo PO_4''', a uz to imade mnogo ne disocijirane fosforne kiseline, budući da je ona slaba kiselina.

Rastopi li se primarni natrijski fosfat u vodi, to će se on ponajprije raspasti na $Na^{\cdot}$ i H_2PO_4', a veoma mali dio aniona H_2PO_4' raspada se dalje na $H^{\cdot}$ i HPO_4''. Tim dolaze u rastopinu **H ioni**, koji su uzrokom kisele reakcije monofosfata.

Rastopi li se u vodi sekundarni ili tercijarni kalijski fosfat, postat će ioni HPO_4'' i PO_4'''. U vodi imade, ako i izvanredno malo, to ipak iona $H^{\cdot}$ i OH'. Ovi vodikovi ioni pretvorit će ione PO_4''' i HPO_4'' u stalnije ione H_2PO_4'. Tim preostaju slobodni **OH ioni**. Oni prouzrokuju bazičnu reakciju rastopine.

Rastvorbu soli utjecajem (u veoma maloj množini prisutnih) *iona vode zovemo* hidrolizom. Ona će se pojaviti svuda, gdje se pomoću H odnosno OH iona mogu tvoriti manje disocijirani spojevi, dakle kod soli slabih kiselina i osnova.

Arsen[1], As = 75.

Realgar i Auripigment bili su poznati već u starom vijeku. Bijeli arsenik pronašao je prvi Geber u 8. stoljeću, a sam arsen proizveo je Schröder god. 1694. Arseni su spojevi igrali kod alkemista važnu ulogu, budući da su oni taljenjem tih spojeva s bakrom dobili slitine, o kojima su mislili, da su prijelazni produkti kod pretvorbe bakra u srebro.

Arsen se nalazi u prirodi elementaran (u češkom rudogorju) i u mnogim spojevima.

Osim realgara, As_2S_2 i auripigmenta, As_2S_3 imade u prirodi mnogo kovinskih arsenida (u glavnom kobaltne, nikaljne i željezne rudače). U tragovima su arseni spojevi veoma rašireni, pa ih ima i u nekim rudnim vodama (Srebrnica u Bosni, Roncegno u južnom Tirolu).

[1]) Arsen = jak, krepak.

Arsen se dobiva ili sublimacijom prirodnoga arsena, uz koji imade željeza, niklja, kobalta i t. d., ili sublimacijom[1]) arsenopirita ($FeAsS)_2$, a može se dobiti redukcijom arsena trioksida s ugljenom i rastvorbom arsena vodika:

$$FeSAs = \boldsymbol{As} + FeS;\quad As_2O_3 + 3\,C = 2\,\boldsymbol{As} + 3\,CO;\quad 2\,AsH_3 = 2\,\boldsymbol{As} + 3\,H_2.$$

Kano fosfor tako se pojavljuje i arsen u više alotropskih modifikacija.

1. **Uleđeni arsen.** Arsen, koji se sublimacijom dobiva, ledi se u šiljaste romboedre, koji su sive boje i kovna sjaja. Veoma su krti. Na vlažnom se uzduhu oksidira arsen i preobuče se poradi toga tamno sivom pokožicom. Ugrije li se (na 200° C) bez pristupa uzduha, pretvorit će se, a da se ne tali u pare, koje su žute poput limuna. Iz gustine ovih para zaključuje se, da se molekuli arsena u tom stanju sastoje od 4 atoma (onako kao molekuli fosfora[2]). Iznad 1600° C sastoje se molekuli od 2 atoma. Ugrije li se arsen u zatvorenoj cijevi, to će se uz sve jači pritisak njegovih para napokon staliti (kod 500° C).

Rastopi li se arsen u sumpornom ugljiku, izledit će se iz rastopine žuti arsen, koji utjecajem svjetlosti ili topline brzo opet prelazi u sivu kristalnu formu. Taj žuti arsen hlapi zajedno s vodenim parama. (Analogija s fosforom.)

Ugrije li se arsen na uzduhu, zapalit će se kod 180° C i izgorjet modrikasto bijelim plamenom, a uzato se osjeća miris po češnjaku. Iz plamena se diže bijeli dim (bijeli arsenik).

U vodi se arsen ne topi[3]), dušična kiselina ga pretvori u arsenu kiselinu.

2. **Amorfni arsen** ukazuje se u obliku tamno smeđe sjajne krutine, u tako zvanom arsenom zrcalu, a dobiva se naglim ohlađivanjem arsenih para (u struji vodika), na pr. kod rastvorbe arsenovodika na crvenom usijanju. Amorfni se arsen topi u rastopini hipoklorita.

Arsen se spaja u višoj temperaturi neposredno s mnogim elementima, s vodikom i fluorom u nascentnom stanju. S kovinama tvori arsenide.

Njegovi su spojevi analogni spojevima fosfora.

Arsen se (0·1%) dodaje olovu da postaje tvrđe (sačma), miješa se u bijele bengalske vatre. Na papir prilijepljen služi za trovanje muha.

Arseni vodik, AsH_3.

(Arsin).

Arsenovodik postaje uvijek, kada nascentni vodik djeluje na koji spoj arsena s kisikom ili s halogenim elementima:

$$H_3AsO_3 + 3\,H_2 = \boldsymbol{H_3As} + 3\,H_2O.$$

[1]) Sublimacija se vrši u glinenim retortama, u koje je zataknut spiralno svijeni željezni lim.

[2]) 22·4 l arsenih para važe 300 g; određivanja atomne težine arsena iz gustine para njegovih hlapivih spojeva dala su broj 75.

[3]) Ako voda nije iskuhana, oksidira se arsen polako na arseni trioksid, koji se u vodi rastapa, pa tako postaje voda otrovna.

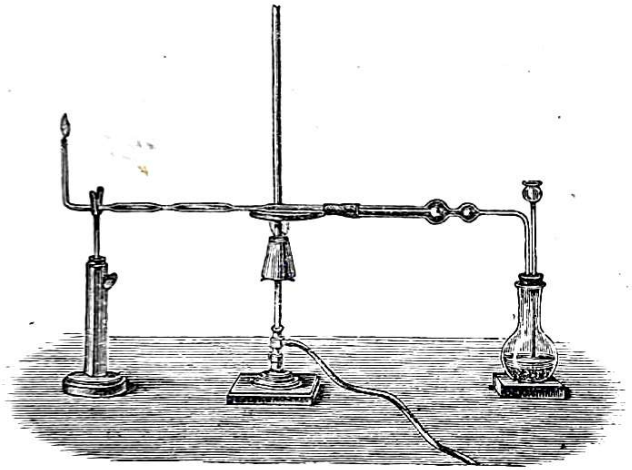
Čisti se arsin dobiva rastvorbom kovinskih arsenida pomoću razblaženih kiselina. Obično se uzima cinčani arsenid:

$$Zn_3As_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,\boldsymbol{AsH_3} + 3\,ZnSO_4.$$

Arseni je vodik vrlo otrovan plin bez boje, ogavna mirisa, koji se kod -40^0 C zgusne u tekućinu. Zapaljen izgori modrikastim plamenom:

$$4\,AsH_3 + 6\,O_2 = As_4O_6 + 6\,H_2O.$$

Oksidaciona sredstva pretvore ga u arsenu kiselinu. *Arseni se vodik raspada u crvenoj žari na svoje elemente*, zato se uhvati arsen kao tamna mrlja na porculanskoj ploči, što je držimo u plamen arsenovodika, a prolazi li arsenovodik kroz cijev, koja je na jednome mjestu užarena, uhvatit će se izlučeni arsen iza toga mjesta (arseno zrcalo).



Sl. 61.

Na taj se način mogu dokazati i najmanje količine arsenih spojeva.

Aparat, koji u te svrhe sasvim općenito služi, sastavio je Marsh (Sl. 61.). Tikvica za razvijanje vodika (iz H_2SO_4 sa Zn) spojena je s cijevlju u kojoj ima klorkalcija za sušenje plinova, a na nju se nastavlja cijev iz stakla, koja se teško tali, a na više je mjesta rastegnuta i koljenasto savijena. Vodik, koji na šiljku cijevi izlazi, zapalit ćemo, a zatim ćemo u tikvicu uliti nekoliko kapi rastopine arsenaste kiseline. Za čas obojadisat će se plamen vodika modrikasto od arsenovodika, koji gori. Držimo li u plamenu pločicu od porculana, uhvatit će se arsen na njoj kao mrlja. Žarimo li cijev na mjestu, gdje je uža, sjest će iza žarenoga mjesta arseno zrcalo.

Arsen i kisik.

Arseni trioksid[1]), As_2O_3.

Arseni trioksid ili bijeli arsenik nalazi se u prirodi u malenim količinama kao ruda arseni cvijet. Kao proizvod izgaranja arsena postaje u velike kod prženja nikaljnih i kobaltnih rudača. Bijeli dim, koji tu postaje, vodi se kroz duge kanale ili u komore (tornjeve), u kojima se arseni trioksid zgusne u bijelo „otrovno brašno“. To se brašno čisti sublimacijom iz željeznih kotlova, na koje su nataknute željezne cijevi.

Odmah iza sublimacije arseni je trioksid staklast i amorfan, ljušturasta loma. Nakon nekoga vremena prelazi ta staklasta amorfna modifikacija u krutu bijelu neprozirnu porculansku modifikaciju, koja je kristalinična (monoklina).

[1]) Empirijska formula.

Iz rastopine bijeloga arsenika u solnoj kiselini izlede se osmerci alemova sjaja.

Arseni trioksid nema mirisa, ukusa je slabo metalna. U crvenoj žari ishlapi, a da se prije toga ne tali. U vodi se teško topi (staklasti se lakše topi od porculanastoga), u solnoj se kiselini topi lakše. Dušična ga kiselina oksidira na arsenu kiselinu, *u alkalijama se topi uz tvorbu arsenita*. Kad se žari s ugljenom, reducira se na arsen.

Arseni trioksid vrlo je jak otrov, već 0·15 *g* usmrćuje čovjeka, pa budući da je u prašku sličan kuhinjskoj soli ili šećeru, a mirisa nema, to se njime često truju ljudi i životinje što hotimice što slučajno. Kao ustuk služi svježe taloženi feribidroksid (priređen iz smjese od feriklorida i magnezijskoga oksida).

U malenim količinama (5 *mg*) on je lijek.

Ljudi se mogu na taj otrov priučiti tako, da napokon podnose bez opasnosti do 0·25 *g*; neke domaće životinje podnose napokon i 1·5 *g* na dan.

Po zadnjim određivanjima gustine para pripada bijelom arseniku do 800° molekularna formula As_4O_6 (analogija s fosforom).

Arseni trioksid služi za proizvođenje drugih arsenih spojeva, za trovanje škodljivih životinja, kao lijek, za proizvođenje nekih boja, za pisanje katuna i kao sredstvo za konzerviranje nadjevenih životinja.

Arsenasta kiselina.

Vodena rastopina bijeloga arsenika slabe je kisele reakcije i sadrži kiselinu, kojoj pripisujemo kemijsku formulu H_3AsO_3 poradi kemijskoga sastava njezinih soli, koje se zovu arseniti. Arseniti alkalija se tope u vodi (solutio arsenicalis).

Dodaje li se rastopini arsenita srebrnoga nitrata, pada žuti talog od srebrnoga arsenita, koji se topi u amonijaku i u kiselinama.

Arsena kiselina, $\boldsymbol{H_3AsO_4}$.

Arsena kiselina dobiva se oksidacijom bijeloga arsenika s dušičnom kiselinom:

$$3\,As_2O_3 + 4\,HNO_3 + 7\,H_2O = 6\,\boldsymbol{H_3AsO_4} + 4\,NO;$$
$$As_2O_3 + 2\,Cl_2 + 5\,H_2O = 2\,\boldsymbol{H_3AsO_4} + 4\,HCl.$$

Dobivena se rastopina isparuje, dok ne postane gusta poput sirupa i ostavi nekoliko dana na hladnom mjestu, da se pospješi kristalizacija arsene kiseline. Leci sadrže jedan molekul kristalne vode; ako se oprezno griju, dobiva se sama H_3AsO_4 bez vode.

Arsena se kiselina veoma lako topi u vodi, rastopina je kisele reakcije i otrovna. Ona je osobito za nekoje organske tvari zgodno oksidaciono

sredstvo. Trobazična je kiselina. Njezine soli arsenati, slični su fosfatima ne samo po kemijskom sastavu, nego i po lečanom obliku. Topivost arsenata analogna je topivosti fosfata.

Razlika je između fosforne kiseline i arsene kiseline, da se od arsene kiseline može već slabim žarenjem dobiti **arseni pentoksid** As_2O_5, koji se u jačoj žari dalje rastvara na arseni trioksid i kisik.

Piroarsena i metarsena kiselina poznate su u krutom stanju.

Reakcije na arsenu kiselinu nalik su reakcijama na fosfornu kiselinu.

Arsena kiselina i arsenati, koji se tope u vodi, daju sa srebrnim nitratom srebrni arsenat kao crveni talog.

Arsen i sumpor.

Arsen i sumpor tvore arseni disulfid, AsS_2, arseni trisulfid, As_2S_3 i arseni pentasulfid, As_2S_5.

Arseni disulfid, As_2S_2.

Arseni disulfid nalazi se u prirodi kao ruda realgar, koja je uleđena u crvene prizme.

U trgovini se dobiva crveno arseno staklo, koje se proizvodi talenjem staklastoga bijeloga arsenika sa sumporom (crveni arsenik ili rubin sumpor). Upotrebljava se kao boja i za bengalske vatre, te u kožarnicama za uklanjanje dlaka.

Arseni trisulfid, As_2S_3.

Arseni trisulfid nalazi se u prirodi kao ruda auripigment u žutim monoklinskim prizmama i listićima.

Sublimacijom bijeloga arsenika s viškom sumpora dobiva se žuto arseno staklo, koje se upotrebljava kao boja. Taloženjem zakiseljene rastopine arsenaste kiseline sumpornim vodikom, dobiva se žut talog od As_2S_3.

Uvodi li se sumporni vodik u vodenu rastopinu bijeloga arsenika, bojadisat će se rastopina žuto, ali ne će ispasti vidljiv talog. Tek optičkim ispitivanjem možemo naći, da je As_2S_3 u vodi suspendiran u izvanredno sitnim česticama. Takovu rastopinu zovemo pseudorastopinom ili koloidalnom rastopinom. Najmanji dodatak kiseline djeluje tako, da se fine čestice As_2S_3 sastave u pahuljice; onda pada žuti talog, koji se ne topi ni u vodi, ni u kiselinama (vidi str. 120.).

Arseni trisulfid služi kao boja.

U alkalijskim hidrosulfidima topi se arseni trisulfid stvarajući s njima sulfosoli — tioarsenite. Ovi se od arsenita razlikuju tim, što sadrže namjesto kisika sumpora:

$$As_2S_3 + 3\,K_2S = 2\,\boldsymbol{K_3AsS_3};$$

$$As_2S_3 + 6\,(NH_4)HS = 2\,\boldsymbol{(NH_4)_3AsS_3} + 3\,H_2S.$$

Kiseline rastvaraju tioarsenite, a oslobođena tioarsenasta kiselina raspada se dalje na As_2S_3 i H_2S:

$$2\,(NH_4)_3AsS_3 + 6\,HCl = \boldsymbol{As_2S_3} + 3\,H_2S + 6\,NH_4Cl.$$

Činjenica, da sumporni vodik iz kiselih rastopina arsenih spojeva izlučuje arseni sulfid, sjeća na vladanje kovinskih rastopina naprama sumpornom vodiku.

Antimon (Stibium), Sb = 120.

U prirodi ima vrlo malo samorodna antimona. Najvažnija je antimona rudača antimonisjajnik ili antimonit, Sb_2S_3.

Antimon se proizvodi od antimonita. Ako se ta ruda ugrije do slabo crvene žare, talit će se samo antimonski sulfid, dok ostale rudne primjese ostaju netaljene i isplivaju na površinu. Iz očišćenoga antimonita (antimonium crudum) dobiva se antimon na dva načina:

a) obaranjem sa željezom:

$$Sb_2S_3 + 3\,Fe = 2\,\boldsymbol{Sb} + 3\,FeS;$$

b) prženjem i redukcijom dobivenoga antimonskog oksida s ugljenom: $Sb_2S_3 + 9\,O = Sb_2O_3 + 3\,SO_2$; $Sb_2O_3 + 3C = 2\,\boldsymbol{Sb} + 3\,CO$.

Na jedan ili drugi način dobiveni elemenat dolazi kao sirovi antimon u trgovinu i sadrži još uvijek male možnine drugih elemenata (željeza, arsena, bizmuta). Stoga se ponovno tali uz dodatak sode i nešto Sb_2S_3.

Antimon je gotovo tako bijele boje kao srebro, neproziran, kovinskoga sjaja, a veoma krt, pa se može lako stucati u prah. Lomnata je kristalična sloga. Ledi se u romboedrima (izomorfan je s arsenom). Uz običnu se temperaturu ne promijeni na zraku, ali ako se ugrije, to se tali (632°C) i sagori modrikasto bijelim plamenom na Sb_2O_3, koji se kao bijeli dim digne u zrak, a ne miriše. (Razlika od arsena.)

S halogenim elementima spaja se neposredno uz pojavu svjetlosti, a spaja se i s P i S. Vrela dušična kiselina oksidira antimon na antimonsku kiselinu, zlatotopka ga pretvori u antimonski klorid. U vreloj sumpornoj kiselini rastapa se u antimonski sulfat. Staljen s alkalijskim hidroksidima prelazi u antimonite (soli antimonaste kiseline).

Antimon se upotrebljava za proizvođenje mnogih farmaceutskih i tehničkih preparata, a najviše za slitine. Britanija kovina sastoji se od (85·6 Sn, 10·4 Sb, 3 Zn i 1 Cn), slitina za štamparska slova od 4 Pb i 1 Sb ili 2 Pb, 1 Sb i 1 Sn, argentin od 14·5 Sb i 85·5 Sn, a zlatu slična legura od 100 Cu i 6 Sb.

Spojevi antimona s vodikom i halogenima.

Antimonski vodik (Stibin), SbH_3.

Antimonski vodik postaje onako, kano arseni vodik, kada nascentni vodik djeluje na topive antimonske spojeve (izuzevši sulfide), ili ako se rastvara cinčani stibid Zn_3Sb_2 s kiselinom. U svakom slučaju primiješano je antimonskom vodiku veća količina vodika.

Antimonski je vodik plin bez boje, neugodna mirisa i ukusa. Veoma je sličan arsenovodiku, a rastvara se u žari na svoje elemente, kano i arsenovodik. Ulije li se u Marsh-ov aparat koji topivi antimonski spoj, to se

dobiva žarenjem cijevi, kroz koju polazi antimonski vodik, „antimonsko zrcalo", koje se razlikuje od arsenskoga time, što je crno poput baršuna, što je teže hlapivo, i što se ne topi u rastopini natrijskoga hipoklorita.

Antimonski triklorid, $SbCl_3$.

Antimonski triklorid dobiva se neposrednim spajanjem antimona s klorom. Prašak od antimona izgara u struji klora. Dobiveni se proizvod destilira preko antimona.

Antimonski triklorid je meka kristalična tvar (antimonski maslac), koja se na zraku puši i razmoči u bistru prozirnu tekućinu.

Rastopi li se u mnogo vode, zamutit će se tekućina poradi hidrolize, a napokon se slegne bijeli prašak, koji se zove „Algarot", (upotrebljava se u medicini). Algarot nije konstantna kemijska sastava, nego se sastoji od spojeva, koji se mogu odvoditi od antimonskoga triklorida zamjenom klora s kisikom.

Sa malo vode se na pr. dobiva antimonilni klorid:

$$Sb\,Cl_3 + H_2O = \mathbf{SbOCl} + 2HCl.$$

Ponovnim iskuhavanjem algarota s vodom nastaje napokon antimonski trioksid.

Dodaje li se mutnoj vodenoj rastopini $Sb\,Cl_3$ jake solne kiseline, razbistrit će se tekućina.

Kisele rastopine triklorida, koje se dobivaju rastapanjem antimonskoga sjajnika u konc. solnoj kiselini, upotrebljavaju se u kirurgiji i za posmeđivanje (briniranje) željeznih predmeta (puščanih cijevi, bodova, sablji).

Antimonski pentaklorid, $SbCl_5$ dobiva se djelovanjem viška klora na staljeni (73°) $SbCl_3$. To je žuta tekućina, puši se, a neugodna je mirisa.

Antimon i kisik.

(Poznati su Sb_2O_3, Sb_2O_4 i Sb_2O_5.)

Antimonski trioksid, Sb_2O_3.

Antimonski trioksid nalazi se u prirodi kao antimoni cvijet u rombijskim lecima, a dobiva se žarenjem antimona na uzduhu. Topi se u kiselinama, ali i u lužinama te s njima tvori soli.

Antimontrioksidu odgovara antimonasta kiselina, H_3SbO_3 ili $Sb(OH)_3$, koja veoma lako otpušta 1 molekul vode i prelazi u $HSbO_2$ ili $SbO \cdot OH$ metantimonastu kiselinu.

Ova se dobiva dodavanjem natrijskoga karbonata k rastopini antimontriklorida:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 + H_2O = 2\,\mathbf{Sb\,O \cdot OH} + 6\,NaCl + 3\,CO_2.$$

Kuhanjem s vodom prelazi ona u Sb_2O_3:

$$2\,SbO \cdot OH = Sb_2O_3 + H_2O.$$

Metantimonasta kiselina se topi u alkalijama uz tvorbu soli.

S druge strane pokazuje spoj H_3SbO_3 ili $Sb(OH)_3$ i bazična svojstva, jer i s kiselinama sastavlja soli na pr. $Sb_2(SO_4)_3$.

U metantimonastoj kiselini vlada se kod te prilike grupa SbO kano kovina. $SbO \cdot OH$ može se sravniti s $K \cdot OH$. Grupa SbO zove se antimonil. Najpoznatiji antimonilni spoj je bljuvača ili kalijski antimonilni tartrat.

Antimonski pentoksid, Sb_2O_5.

Antimonski pentoksid dobiva se oksidacijom Sb sa dušičnom kiselinom i grijanjem proizvođene ortoantimonske kiseline. U jačoj žari gubi kisika i prelazi u tetroksid: $Sb_2O_5 = Sb_2O_4 + O$.

Sb_2O_5 je žuti prašak, koji se ne topi u vodi, a teško se topi u solnoj kiselini.

Antimonska kiselina, H_3SbO_4.

Antimonska kiselina dobiva se rastvorbom antimonskoga pentaklorida s mnogo vode. Antimonska kiselina $Sb(OH)_5$ raspada se brzo na anhidrokiselinu H_3SbO_4 i H_2O:

$$SbCl_5 + 5\,H_2O = \mathbf{Sb(OH)}_5 + 5HCl.$$

Iza sušenja na uzduhu uz običnu temperaturu imade talog kemijski sastav ortoantimonske kiseline, H_3SbO_4.

Oksidacijom Sb s dušičnom kiselinom proizvodi se također H_3SbO_4. To je bijeli prašak, koji se u vodi topi veoma teško i pokazuje kiselu reakciju; u KOH se topi lako. Grijanjem prelazi H_3SbO_4 u piroantimonsku kiselinu $H_4Sb_2O_7$ zatim u metantimonsku kiselinu $HSbO_3$, a jačim grijanjem do žare zaostaje Sb_2O_5.

Od soli svih tih kiselina najvažnija je kalijski piroantimonijat $K_2H_2Sb_2O_7$, koji služi kao reagens na spojeve natrija, s kojima daje bijeli talog teško topivoga natrijskoga piroantimonijata. Ako se Sb žari sa KNO_3, dobiva se kalijski metantimonijat $KSbO_3$. Djelovanjem vode prelazi kalijski metantimonijat u ortoantimonijat, a ovaj daje taljen s KOH piroantimonijat.

Antimon i sumpor.

Antimonski trisulfid, Sb_2S_3.

Antimonski trisulfid nalazi se kao ruda antimonit u Češkoj, Engleskoj, Sibiriji, Japanu, Borneu i Australiji. Antimonski sjajnik ponajviše čini zrakaste kristalinične nakupine kovna sjaja, brišljiv je, krt i veoma lako taljiv, pa se istaljivanjem očisti od mnogih rudnih primjesa (Antimonium crudum). Umjetnim se načinom proizvodi taloženjem rastopine $SbCl_3$ sa H_2S kao narančast talog, koji pocrni kod 200°C. U jakoj se solnoj kiselini lako rastapa: $Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3H_2S$. U alkalijskim sulfidima topi se kano i arseni trisulfid i prelazi u sulfantimonite (Tiosoli):

$$Sb_2S_3 + 3\,K_2S = 2\,K_3SbS_3.$$

Sb_2S_3 (i to samo prirodni) upotrebljava se za dobivanje antimona i za proizvođenje gotovo svih spojeva antimona, zatim kod fabrikacije žigica i u pirotehnici. Služi u veterinarske svrhe.

Antimonski pentasulfid Sb_2S_5 nastaje iz Sb_2Cl_5 sa H_2S, ali se obično proizvodi od tako zvane Schlippeove soli t. j. natrijskoga sulfantimonijata. Ulije li se u tu

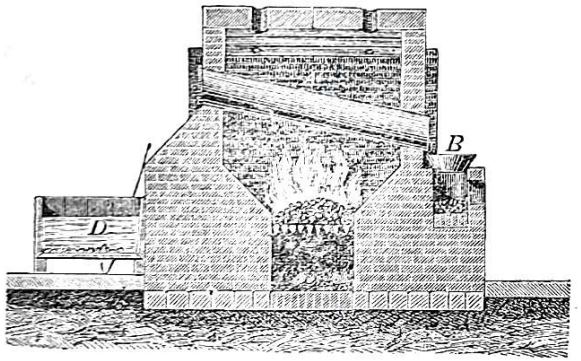
rastopinu koja kiselina, morala bi se odijeliti sulfantimonska kiselina. Namjesto nje se izluči Sb_2S_5, (njezin anhidrid), kao fini narančasto crveni prašak, koji se u medicini zove „zlatni sumpor".

Analitički dokaz *Sb* spojeva. Spojevi se antimona najbolje dokazuju (nakon pretvorbe u oksidične) Marshovim aparatom. Topivi spojevi antimona daju sa sumporovodikom narančast talog od Sb_2S_3, koji se topi u amonijskom sulfidu. Netopivi se spojevi žare pomiješani sa sodom na ugljenu pomoću duhaljke. Reducirat će se krto zrno antimona, a bijela se nahuklina hvata naokolo na ugljenu.

Bizmut, Bi = 208.

Bizmut je dosta rijedak elemenat. U prirodi obično se nalazi samorodan (Sasko rudogorje, Meksiko, južna Amerika i Kalifornija).

U prijašnje vrijeme dobivali su bizmut istaljivanjem prirodnoga bizmuta (Sl. 62.) u zemljanim cijevima (A), koje su nagnute, tako da iz njih taljeni bizmut curi u predložene sudove, dok druge mineralne primjese zaostaju netaljene u cijevima.



Sl. 62.

Sada se bizmut vadi iz bizmutnoga sjajnika Bi_2S_3 i bizmutne okre Bi_2O_3, a nešto se bizmuta dobiva iz kobaltnih rudača, koje sadrže bizmuta. Bizmutne se rudače žare s ugljenom i zgodnim mineralnim dodacima, a lako taljivi i specifično teži se bizmut mehaničkim putem odijeli od svojih primjesina.

Bizmut je crvenkasto bijele boje, jakoga kovnog sjaja, krupnolisnata kristaliničnoga sloga. Tvrd je i tako krt, da se lako može stucati u prah. Toplinu vodi slabo, munjinu vodi.

Stali li se bizmut (286° C) i ohladi li se polako, izledit će se u romboedre, (izomorfan je s antimonom i arsenom), koji se prelijevaju u bojama duge (tanka vrsta oksida). Bizmut se ne promijeni na zraku kod obične temperature. Žari li se uz pristup uzduha, sagorjet će na žuti bizmutski oksid Bi_2O_3. U solnoj se kiselini ne topi, ali se lako rastapa u dušičnoj kiselini i zlatotopki. S halogenim se elementima spaja neposredno. S kovinama daje slitine, koje se veoma lako tale.

Ime slitina:	Bizmut: talište 270° C	Olovo: talište 300° C	Kositer: talište 235° C	Kadmij: talište 320° C	Talište slitine:
1. Za klišeje	1	1	1	—	130 °C
2. Roseova kovina	2	1	1	—	94 °C
3. Woodova kovina	4	2	1	1	30·5° C
4. Lipowitz-kovina	15	8	4	4	60 °C

Gotovo se sve te slitine tale već u vrućoj vodi, pa se upotrebljavaju za kliširanje drvoreza, za sigurnosne ventile kod parnih kotlova, za osiguravanja kod električnih vodova, za kovne kupelji, za kalenje čelika i t. d.

Spojevi bizmuta.

Bizmutski hidroksid, $Bi(OH)_3$.

Bizmutski hidroksid dobiva se taloženjem rastopine bizmutskoga nitrata s alkalnim hidroksidima kao bijel amorfan talog, koji, kad se osuši, izgubi vode i prelazi u anhidroksid $BiO(OH)$, a žarenjem daje bizmutski trioksid ili naprosto bizmutski oksid Bi_2O_3, koji se dobiva i sagorijevanjem bizmuta na zraku. Bizmutski oksid je žut prašak, koji se topi u kiselinama i u staljenim hidroksidima alkalija. Služi za proizvodnju stakla s velikim koeficijentom loma.

Bizmutski pentoksid, Bi_2O_5 je smeđ prašak.

Bizmutski trisulfid, Bi_2S_3 dobiva se taloženjem rastopine kojega bizmutskog spoja s H_2S kao crn talog (analitički dokaz bizmuta).

Bizmutski triklorid, $BiCl_3$.

Bizmutski triklorid se dobiva grijanjem bizmuta u struji klora. To je bijela prozračna krutina masna opipa (bizmutski maslac). S mnogo se vode pretvori u bizmutski oksiklorid $BiOCl$:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2\,H_2Cl,$$

koji se odvaja kao nježni bijeli talog.

Upotrebljava se kao bjelilo i u slikarstvu kao bijela boja.

Bizmutski nitrat, $Bi(NO_3)_3$.

Bizmutski se nitrat proizvodi rastapanjem bizmuta u dušičnoj kiselini. Iz guste rastopine ledi se u velikim prozračnim kristalima s 5 mol. lečane vode. U malo se vode (zakiseljene s dušičnom kiselinom) topi, veće količine vode djeluju hidrolitično, te postaje bijeli prašak od bazičnoga bizmutskog nitrata $Bi{=}^{(OH)_2}_{NO_3}$, a usto slobodna dušična kiselina. Taj

prašak (bismutum subnitricum) služi u medicini, u kosmetici i za proizvođenje t. zv. porculanskih preljevnih boja (lister-boje).

Analitički dokaz bizmuta. Sumporni vodik slaže s bizmutskim solima crno smeđ talog od Bi_2S_3, koji se ne topi u amonijskom sulfidu. Razvodne li se rastopine bizmutskih spojeva s mnogo vode, zamutit će se i postat će mliječne. Ako se bizmutski spojevi pomiješaju sa sodom i žare na ugljenu, reducirat će se iz njih krto zrno kovna sjaja, koje u oksidacionom plamenu daje na ugljenu žut oblijep.

Pregled elemenata grupe fosfora.

Elementi *P*, *As*, *Sb* i *Bi* pokazuju u svojim svojstvima veliku sličnost s *N*. Oni tvore kao i dušik spojeve s vodikom po formuli XH_3[1]) a s halogenim elementima i s kisikom grade dva niza spojeva, u kojima su kano i dušik tro- ili peterovalentni. Kano kod prijašnjih grupa opaža se i ovdje porastom atomne težine pravilno mijenjanje fizičkih svojstava. Poredamo li ponajprije elemente same po atomnoj težini, koja raste:

N	*P*	*As*	*Sb*	*Bi*
14	31	75	120	208,

to opažamo, da oni s većom atomnom težinom sve više poprimaju lice i svojstva kovina. *Sb* i *Bi* ne razlikuju se više po svojoj vanjštini od kovina, a po svojstvima tek malo, (tako da se o njima kod kovina raspravljati može). Stalnost spojeva s vodikom pada od dušika naprama bizmutu, a stalnost halogenih spojeva postaje u istom smjeru sve veća, ali sve te halogene spojeve rastvara voda. Karakteristična je promjena u bojama sulfida. Najvažniji spojevi s kisikom građeni su po tipu X_2O_3 i X_2O_5; njima odgovaraju hidroksilni spojevi H_3XO_3 i H_3XO_4 koji su osim kod *Bi* kiseline. Jedini $Bi(OH)_3$ pokazuje očito bazična svojstva, kakova su u savezu s kovinskim karakterom toga elementa.

Bor, B = 11.

Bor se ne nalazi u prirodi elementaran, već samo u bornoj kiselini (Sasolin $= H_3BO_3$) i u njezinim solima, osobito u tinkalu! ($Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$).

Bor se dobiva redukcijom bornoga trioksida[2]) ili borača s praškom od magnezija ili djelovanjem elektr. luka na smjesu od vodika i para od

[1]) Izuzevši *Bi*.

[2]) B_2O_3 ne može se reducirati s ugljenom.

BCl_3. Talinu ispiramo vodom i solnom kiselinom. Zaostaje kestenasto smeđi amorfni prašak, koji se ne topi u običnim rastapalima i koji se ne tali ni u električnom luku. Žari li se amorfni bor uz pristup uzduha, zapalit će se i izgorjet će jakom svjetlošću na borni trioksid. S dušikom se u žari spaja u nitrid bora *BN*. Sa *Cl* se spaja uz pojavu svjetlosti, a vodene pare rastvara u žari. Iz mnogih kovinskih oksida reducira kovinu. Grije li se bor s dušičnom (ili sumpornom) kiselinom, prelazit će u bornu kiselinu. S kipućim lužinama daje (meta) borate (sličnost s *Al*):

$$2\,B + 2\,KOH + 2H_2O = 2\,KBO_2 + 2H_2.$$

U rastaljenom se aluminiju rastapa amorfni bor. Ohlađivanjem rastopine izledi se aluminijski borid u malim, tvrdim, prozirnim nešto obojenim lecima. Po tvrdoći, sjaju i lomu svjetlosti slični su ti leci alemu.

Borni vodik. Reducira li se borni trioksid sa suviškom od magnezijske prašine, nastat će magnezijski borid, koji sa solnom kiselinom razvija smjesu od vodika i bornoga vodika. Borni je vodik plin bez boje, veoma neugodna mirisa, gori zelenim plamenom, a u žari se raspada na svoje elemente.

Borna kiselina, H_3BO_3.

Borna kiselina (normalna ili ortoborna kiselina) dobiva se u maremama Toskane tako, da se iznad pukotina, iz kojih izbijaju pare, sazidaju bazeni. (Bušenjem otvaraju se i umjetni suffioni). Viši su bazeni spojeni s nižim pomoću cijevi. U najviši se bazen napušta voda, a svaka 24 sata otpušta se kapljevina iz višega bazena u niži. Vulkanske pare ostavljaju u vodi bornu kiselinu i druge topive spojeve. Kada se nje nakupi jedno 4%, ispari se rastopina u plitkim olovnim tavama pomoću topline fumarola (50°—60°) sve do kristalizacije. Ti kristali još nijesu čisti; stoga se još jednom rastope u vreloj vodi i pretvore u natrijski borat, koji se ponovnim kristaliziranjem očisti. Napokon se pomoću solne kiseline iz njega izluči borna kiselina.

U malome dobit ćemo bornu kiselinu na sličan način, to jest, ako vrelo zasićenoj rastopini natrijskoga borata dodajemo sve dotle konc. solne kiseline, dok kapljevina ne reagira kiselo. Kada se smjesa ohladi, izledit će se borna kiselina, pa se ponovnim rastapanjem i kristaliziranjem očisti od primiješanoga *NaCl*.

Borna kiselina kod obične je temperature krutina. Ledi se u sjajnim ljušticama bez boje, koje se vodom teško nakvase. U hladnoj se vodi borna kiselina teško topi, s toga se ona iz koncentrovanih rastopina borata dodatkom solne kiseline izlučuje u krutome stanju. U vreloj vodi topi se borna kiselina lakše, a još se lakše topi u akoholu. Rastopina borne kiseline reagira veoma slabo kiselo i veoma slabo vodi elektr. struju. Kao slaba kiselina malo je disocijirana. Kuhamo li vodenu ili alkoholnu rastopinu borne kiseline, to će ona hlapiti zajedno s vodenim, odnosno alkoholnim parama.

Grije li se borna kiselina do 100°C, prelazit će uz gubitak (1 mol.) konstitujne vode u metabornu kiselinu: $H_3BO_3 - H_2O = HBO_2$;

*

kod 140°C nastaje tetraborna kiselina: $4\,HBO_2 - H_2O = H_2B_4O_7$. To je krta staklasta tvar. Nastavlja li se grijanje do crvenoga usijanja, prelazit će tetra ili piroborna kiselina s gubitkom vode u borni trioksid:

$$H_2B_4O_7 - H_2O = 2\,B_2O_3$$

(anhidrid borne kiseline). To je staklasta veoma teško hlapiva tvar bez boje. Borni trioksid prelazi s vodom opet u ortobornu kiselinu.

Miješanjem rastopine borne kiseline s lužinom dobivaju se soli borne kiseline ili borati. No tu ne nastaju soli ortoborne kiseline, nego one tetraborne kiseline: $2\,NaOH + 4\,H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 7\,H_2O$. Najvažnija sô borne kiseline je borač ili natrijski borat ($Na_2B_4O_7$). U prirodi se nalazeći borati tinkal, borokalcit ($CaB_4O_7 + 4\,H_2O$) boronatrokalcit ($Na_2B_4O_7 + 2\,CaB_4O_7$), boracit itd. jesu također tetraborati. Osim tetraborata poznate su soli metaborne kiseline metaborati, dok ortoborate (soli ortoborne kiseline) ne poznajemo. Borati alkalnih kovina tope se u kiselinama.

Rastopina borne kiseline djeluje slabo antiseptično, pa se s toga upotrebljava u medicini i za konzerviranje jestvina. (Poraba je borne kiseline za konzerviranje jestvina zabranjena.) U tehnici služi ona za priređivanje nekih vrsta lako taljivoga stakla (emalji, boje), ali se često namjesto nje uzima borač. Borati se lako tale i pospješuju taljenje drugih tvari, s kojima se pomiješaju i žare. Proste kovine i njihovi oksidi tope se u rastaljenim boratima, tako često nastaju obojene lako taljive staklaste stvari.

Rastapanje kovinskih oksida pomoću boraća tumači se ovako:

$$Na_2B_4O_7 = 2\,NaBO_2 + 2\,B_2O_3$$

Borni trioksid spaja se s kovinskim oksidima u borate.

Borna kiselina i topivi borati daju s rastopinom barijskih soli bijeli u solnoj kiselini topiv talog od barijskoga borata, a sa srebrnim nitratom slažu također talog bijele boje. Ako se borati namoče sumpornom kiselinom, a onda primiješa alkohola, nastaje hlapivi etilni borat, koji upaljen gori zelenim plamenom. Zamoči li se u kapljevinu, u kojoj imade slobodne borne kiseline žuta kurkumina bugačica, poprimit će ona, osobito kad se osuši, smeđe crvenu boju.

Tinkal dolazi iz Indije (Tibeta) i Kalifornije već dugo u trgovinu. Iz njega je Homberg g. 1702. izlučio bornu kiselinu. pa je pol stoljeća kasnije neki toskanski ljekarnik opazio, da vodene pare, koje izbijaju iz pukotina vulkanskoga tla Toskane, sa sobom nose bornu kiselinu (do 0·4%). Od tog vremena vade u Toskani (a i u Kaliforniji), iz vulkanskih para (fumaroli, suffioni) velike množine borne kiseline (preko milijun *kg* na godinu).

Silicij (kremik), Si = 28.

Silicija ima u prirodi samo u spojevima i to u silikatima (solima kremične kiseline) i u kremičnom dioksidu. Po množini imade od svih elemenata na našoj zemlji najviše kisika, a onda kremika tako, da on sačinjava četvrtinu zemaljske kore. Kako je ugljik bitan sastavni dio po organski svijet, tako je *Si* važan po anorganske prirodnine.

Silicij je prvi puta proizveo Berzelius g. 1810. talenjem silicijskoga dioksida s ugljenom i željezom, a g. 1823. dobio je iz kremično kalijskoga fluorida čist amorfni silicij kao smeđi prašak:

$$K_2SiF_6 + 4\,K = Si + 6\,KF.$$

Amorfni silicij proizvodi se još i žarenjem smjese kremenoga. aluminijskoga i sumpornoga praška, te ispiranjem taline razrijeđenom solnom kiselinom.

Amorfni je **silicij** kestenasto smeđi prašak, koji — na zraku žaren — sagori sjajnom svjetlosti na SiO_2. Topi se u fluorovodičnoj kiselini i u alkalnim hidroksidima. S kovinama (na pr. *Mg*) daje silicide. U rastaljenom se cinku topi, a kada se rastopina ohladi, izlučit će se *Si* u veoma tvrdim kristalima. Talina se iscrpe solnom kiselinom, koja rastapa cinak, a kristali zaostaju. U rastaljenu aluminiju također se topi, pa se kod ohlađivanja izlučuje u crnim ljušticama.

Kristalizirani silicij tvori ili crne sjajne listiće ili krte tvrde osmerce, koji su veoma otporni naprama kemijskim agencijama. Tako se na zraku ili u kisiku žareni kristali silicija ne zapale još ni kod bijeloga usijanja. U vrućoj konc. lužini rastapa se krist. silicij uz tvorbu silikata i razvijanje vodika. Grijan u kloru daje $SiCl_4$, a sa fluorom se spaja već kod obične temperature u SiF_4.

Spojevi silicija.

Silicijski vodik, SiH_4. Rastvorimo li silicide s kiselinama, dobit ćemo (uz nešto vodika) silicijski vodik:

$$Mg_2Si + 4\,HCl = SiH_4 + 2\,MgCl_2.$$

Čisti SiH_4 je plin bez boje, neugodna mirisa; ako je pomiješan s vodikom, ako stoji pod umanjenim pritiskom ili ako se ugrije, postaje samoupaljiv. S kisikom (zrakom ili s klorom) pomiješan izgori uz eksploziju: $H_4Si + 2\,O_2 = SiO_2 + 2\,H_2O$.

Silicijski fluorid, SiF_4.

Silicijski fluorid dobiva se djelovanjem fluornoga vodika na silicijski dioksid ili na koji silikat:

$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O.$$

Obično se proizvodi grijanjem smjese od kremenoga praška, kalcijskoga fluorida i sumporne kiseline. Plin, koji se razvija, hvata se pod živom. SiF_4 nastaje i kod djelovanja fluornoga vodika na silikate. Na tome se osniva izjedanje stakla i rastvaranje silikata. Kremični fluorid je plin bez boje, zagušljiva mirisa, koji se na zraku puši. S vodom prelazi odmah u kremičnu fluorovodičnu i kremičnu kiselinu:

$$3\,SiF_4 + 4H_2O = 2\,H_2SiF_6 + H_4SiO_4.$$

Kremična fluorovodična kiselina poznata je samo u vodenoj rastopini. To je kapljevina bez boje, jako kisela ukusa, ona ne izjeda staklo. Od nje su poznate soli silikofluoridi. K_2SiF_6 i $BaSiF_6$, netopivi su u vodi, pa zato služi kremična fluorovodična kiselina kao reagens na kalijske i barijske soli. Pomoću nje određuje se množina fluora u njegovim spojevima.

Kremični dioksid, SiO_2.

Kremični dioksid ili anhidrid kremične kiseline nalazi se u prirodi kristaliziran i amorfan.

Kristalizirani kremični dioksid nalazi se u prirodi u kremenu, koji se ledi u oblicima heksagonskoga sustava. Tvrdoća = 7, gustoća = 2·6. Prozirni njegovi leci, koji su bez boje, zovu se prozirac. Ametist, čađavac, ružičnjak, citrin i dr. jesu bojadisane jasno kristalizirane odlike; u guste odlike spada na pr. kremeni škriljevac, kresivac, ahat i dr.

Kremen je bitni sastavni dio granita, gnajsa, sijenita i drugoga kamenja, dolazi u slobodnim zrncima kao pijesak, a u pješčenjacima su kremena zrnca slijepljena. Umjetno se mogu (do 2^{mm} dugi) kristali kremičnoga dioksida dobiti rastvorbom staklenoga ili silikatnog praška pomoću vode kod 300—400°C uz povišeni pritisak.

Uleđeni SiO_2 rastapa se jedino u fluorovodičnoj kiselini. S rastaljenim alkalijama ili alkalikarbonatima daje alkalisilikate. Žari li se preko 1400°C, to se umekša i prelazi u staklastu modifikaciju, a u plamenu praskava plina tali se i daje amorfnu prozirnu staklastu masu: **kremeno staklo.** U temperaturi električne peći kipi. Pare njegove kondenziraju se u vunaste pahuljice.

Amorfni kremični dioksid dolazi u prirodi kano opal. Opal se ne sastoji od samoga amorfnoga SiO_2, već i od vode (3—13%). Nastaje rastvorbom prirodnih silikata, nalazi se u kremenim skeletima nižih životinja i biljaka.

Umjetnim se načinom dobiva amorfni SiO_2 žarenjem kremične kiseline, kao bijeli veoma rahli amorfni prašak bez ukusa. Amorfni se kremični dioksid topi samo u HF, ali se rastapa i u lužini.

Ako se taj prašak jako žari, prelazi u uleđenu alotropijsku modifikaciju kremena, koja se zove tridimit.

Mnoge odlike kremena upotrebljavaju kao nakitno kamenje, za točne utege, za leće, naočari i polarizacione aparate; ahati služe za podloške kod anal. tezulja i za tarionice. Kremene niti vanredno pravilno tordiraju, pa se na nj objese magneti i drugi dijelovi fizičkih sprava.

Kremeni pijesak upotrebljavaju za mort i u keramici za proizvođenje stakla, porculana, kamenine, vatrostalnih opeka itd. a pješčenjake kao građevno kamenje.

Staklasta modifikacija kremena imade veoma maleni koeficijenat rastezanja (između 0° i 1000° je 0·0000007). Stoga podnose sprave i predmeti od kremena najveće opreke u temperaturi, a da ne puknu. Uz to vode takove sprave toplinu veoma slabo. Posude od kremena stakla upotrebljavaju se na pr. za destilaciju kovina u vakuumu do 1200°C i svuda tamo, gdje se platinene posude upotrebljavati ne mogu. (Te posude su veoma otporne naprama kemijskim agencijama, na njih djeluju jedino fluorovodična kiselina i jake baze.

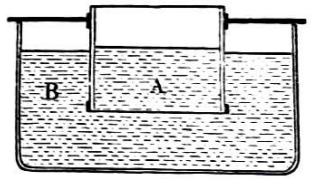
Kremični karbid SiC, karborundum ili silicijski karbid, dobiva se utjecajem jake električne struje na smjesu od SiO_2 i C. To su crne kristalne pločice, jaka sjaja i velike tvrdoće (kao korund). Karborundum se upotrebljava za brušenje i laštenje nakitnoga kamenja ali i za brušenje drugih tvrdih predmeta, stakla i kovinskoga orudja.

Kremične kiseline, $mSi(OH)_4 - nH_2O$.

Dodaje li se vodenoj rastopini kalijskoga ili natrijskoga silikata solne kiseline, izlučit će se prozračna drhtaličasta tvar, koja se sastoji od kremične kiseline i vode. Opere li se ta drčina vodom i suši li se kod obične temperature u zrakopraznom prostoru, mrvi se ona i raspada na bijeli nježan prah kemijskoga sastava H_2SiO_3. Nastavi li se sušenje sve dotle, dok više ne izlazi vode, to napokon ostaje bijeli prašak od SiO_2.

Svježe taložena kremična kiselina topi se nešto u vodi, a bolje u razblaženoj solnoj kiselini.

Ulijemo li stoga u razblaženu solnu kiselinu nešto rastopljena alkalisilikata, to se ne će izlučiti sluz, nego će kapljevina ostati bistra, jer je oslobođena kremična kiselina ostala zajedno sa tvorenim alkalikloridom u rastopini, iz koje se može rastaviti pomoću dijalizatora od kalijskoga ili natrijskoga klorida.



Sl. 63.

Dijalizator (Sl. 63.) je posuda sa dnom od pergamenta ili od životinjske membrane (A), koja sjedi u široj posudi (B). U posudu A ulije se na gore spomenuti način priređena rastopina, u posudu B metne se destilirana voda, (koja se često izmijeni). Alkalni klorid i višak solne kiseline prelazi kroz membranu u vodu. Nakon nekoga vremena ne može se više dokazati u kapljevini solna kiselina, a ipak ona reagira kiselo, to jest sadrži kiselinu. Ta kiselina može biti jedino kremična kiselina. Nastavljamo li dijalizu (nekoliko nedjelja), to se iz sadržaja posude A izluči galerta. Suši li se ta drčina, gubit će vode i napokon zaostaje SiO_2.

Iz toga se vidi, da je u dijalizatoru zaista bila rastopljena kremična kiselina, ali da nije moguće tu kiselinu izolirati.

Iz činjenice, da se $SiCl_4$ s vodom momentano pretvori u HCl i silicijsku kiselinu ($SiCl_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 4\,HCl$), kano iz nekih pokusa sa silicijskim organskim spojevima, te iz opažanja kod sušenja želatinozne kremične kiseline, možemo zaključiti, da je u onoj dijaliziranoj rastopini

bila **ortokremična kiselina,** $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$. Ona je temelj za razvijanje svih kremičnih kiselina, koje se mogu označiti zajedničkom formulom

$$mSi(OH)_4 - nH_2O.$$

Uz $n = o$, $m = 1$, dobijemo ortokremičnu kiselinu $Si(OH)_4 = H_4SiO_4$.

U najjednostavnijem slučaju $m = n = 1$ prelazi ova formula u H_2SiO_3. Kiselina toga sastava zove se **metakremična kiselina.**

Kiseline s više atoma *Si* u molekulu same nijesu poznate, ali su poznate njihove soli.

Budući da je kremična kiselina nešto topiva u vodi, nalazimo je u nekim vrelim izvorima, u t. zv. gajzirima (na Islandu, u Jelowstone području itd.). Okolo tih gajzira slegne se ona često kao kremena cjedina. Vodena rastopina kremične kiseline pronikne drvo, koje se tako okameni. Kremeni oklopi radiolarija (infuzorija) i stanične membrane dijatomaceja (algâ) davaju t. zv. zemlju kremenjaču.

Silikati ili soli kremične kiseline jesu monosilikati (orto i metasilikati) ili su *polisilikati.*

U prirodi se nalaze uz neke monosilikate (olivin, kalamina) većinom polisilikati (ortoklas, amfibol itd.)

Silikati alkalija *tope se u vodi,* ostali silikati nijesu topivi. Mnogi se od njih rastvore solnom kiselinom uz izlučivanje drhtaličaste kremične kiseline, svi pak fluorovodičnom kiselinom uz tvorbu kovinskih fluorida i plinovitoga fluorsilicija. Silikati, koji se ne rastvore solnom kiselinom, mogu se rastvoriti još i tako, da se tale s hidroksidima ili karbonatima alkalija. Nastat će alkalisilikat, a uza to hidroksidi ili karbonati onih kovina, koje su prije bile u silikatima.

Uz svu veliku stalnost rastvaraju se u prirodi tokom vremena i najotporniji silikati, jer se mehaničkim načinom usitnjeno kamenje utjecajem vode i ugljične kiseline pretvori koje u jednostavnije silikate, a koje u topive karbonate, dok se neki dio kremične kiseline izluči. (Trošenje kamenja.)

Koloidi i kristaloidi.

Graham je našao, da sve tvari, koje kristalizirati mogu (kristaloidi) u rastopljenom stanju difundiraju kroz membrane u vodu, dok druge tvari, koje ne kristaliziraju, to ne čine (koloidi). Koloidima pripada na pr. tutkalo (colla), želatina, bjelance od jajeta i t. d. Imade i anorganskih koloida, kao na pr. kremična kiselina, arseni trisulfid, željezni i aluminijski oksid, koloidalno zlato i t. d.

Mnogim je iztraživanjema dokazano, da koloidalno stanje nije svojstvo nekolicine elemenata i spojeva, nego da je općeno svojstvo tvari. Onako, kako se tvari mogu dovesti u kruto, tekuće ili plinovito stanje, tako se mogu dovesti i do koloidalnoga stanja i to ovim metodama:

1. rastapanjem u vodi, na pr. klija (pokus);
2. dijalizom: na pr. kremična kiselina, željezni ili aluminijski oksid;
3. namjesto taloga nastaje često koloidalno stanje, ako u rastopini nema iona; na pr. arseni trisulfid (str. 108.) itd.;
4. raspršivanjem kovina pod vodom. Elektrode (žice) od platine, zlata i drugih kovina zarone se u vodu, pa se napusti struja (od 110 volta). Kraj izvjesnoga razmaka elektroda pojavljuje se svjetli luk, a od katode se razdijeli kovina u vodi. — Kovine se mogu koloidalno izlučiti iz soli još i pomoću nekih reduktivnih sredstava;
5. mnoge se tvari mogu uzdržati u koloidalnom stanju pomoću zaštitnih koloida.

Dok je koloid u rastopini zove se sol, na pr. hidrosol, ako je rastapalo voda; *izlučena želatinozna masa zove se gel* (hidrogel, alkogel, itd.).

Koloide dijelimo u dvije hrpe: u povratne (ili reversible) i u nepovratne (ireversible).

Reversibli koloidi imaju ova svojstva. Njihovi se hidrogeli mogu opet pretvoriti u hidrosole. Kristaloidne soli difundiraju u njima (u gelima i solima), kano u vodi. Reversiblom hidrosolu može se dodati mnogo kristaloidne soli, a da ne prelazi u gel.

Ireversibli koloidi obično tvore žitke tekućine, koje su često veoma osjetljive naprama elektrolitima. Kada se gel jednoć odluči, ne može se jednostavnim načinom pretvoriti u hidrosol.

Koloidalne rastopine veoma su slične suspenzijama (na pr. glina u vodi) i emulzijama (mlijeko).

Centrifugacijom mogu se i jedni i drugi koloidi odlučiti od tekućine, u kojoj su razdijeljeni, a sve pokazuju Tyndallov fenomen.

Prolazi li naime zraka svjetlosti uzduhom, u kome nema prašine, onda se ta zraka u transverzalnom smjeru ne vidi, a isto tako se ona ne vidi u pravoj rastopini.

Taj uzduh i ta rastopina optički su prazni.

Ako je uzduh prašan, rasiplje se svjetlost na česticama prašine na sve strane, zraka se vidi i onda, kada se u transverzalnom smjeru na nju gleda. Isto se tako vidi prolaz svjetlosti kroz hidrosole. I u njima mora biti čestica koje lebde, ali su tako malene, da se ne mogu vidjeti niti običnim mikroskopom. Da u hidrosolima i zbilja imade suspendiranih čestica, dokazao je Zsigmondy pomoću ultramikroskopa. U njemu se hidrosol rasvjetljuje u poprečnom smjeru na optičku os mikroskopa, pa se opaža otklon svjetlosti od svake pojedine suspendirane čestice.

Iz toga se vidi, da je *koloidalno stanje veoma sitno jednolično razdjeljenje jedne tvari u drugoj. Razlika između koloidalne i prave rastopine stoji samo u veličini čestica.* Čestice u koje se koloidi razilaze, kada prelaze u hidrosole, puno su veće od molekula.

Poradi sličnosti koloida sa suspenzijama ili emulzijama zovu ih suspenzoidima i emulzoidima.

Kovine ili metali.

(Elementi, koji pretežno tvore baze.)

Zajednička karakteristična svojstva kovina.

Kovine su:

1. posebna kovinskoga sjaja (dok su glatke površine);
2. neprozirne (od nekih su kovina najtanji listići prozirni);
3. dobri su vodiči topline i munjine i
4. spojevi njihovi s kisikom ponajviše su bazična karaktera.

Razvrstavanje se elemenata na kovine i nekovine ne može oštro provesti, jer imade takovih elemenata, koji se mogu prema svojim svojstvima uvrstiti u kovine, ali isto tako u nekovine.

Znanstveno se stoga ne dijele elementi na kovine i nekovine, već se promatraju u prirodnom grupiranju, koje prikazuje periodički sustav elemenata.

Od nekovina razlikuju se kovine time:

1. što se u pravilu ne spajaju s vodikom;
2. što su njihovi spojevi s kisikom većinom bazična karaktera;
3. što se međusobno ne spajaju u kemijske spojeve i
4. što su dobri vodiči munjine i topline.

Međusobnim staljivanjem kovina postaju doduše nove homogene tvari, slitine — legure, koje se zovu amalgami, ako sudjeluje živa. Te slitine ne pokazuju za kemijske spojeve karakteristična svojstva konstantnih omjera po težini, nego se mogu sastaviti iz povoljnih množina pojedinih kovina. Pored svega toga ipak nijesu slitine smjese u običnom smislu, jer su homogene, a njihova svojstva nijesu sredine svojstava pojedinih kovina, od kojih se sastoje.

Nalazište kovina i njihovo dobivanje.

Samorodnih kovina imade malo. Veći se dio kovina nalazi u spojevima, iz kojih se kovine na različiti način dobivaju.

Lako se topivi kovinski spojevi, osobito spojevi alkalija, nalaze u prirodi ili još i danas rastopljeni u vodi, poglavito u moru, ili su se iz mora prijašnjih vijekova izlučili (kristalizirali).

Netopivi se kovinski spojevi nalaze na kopnu i to površno, gdje sastavljaju razno kamenje zemaljske kore (vapnenac, dolomit, sadra i t. d.) ili pak po nutrašnjosti zemlje, gdje u žicama i žilama ispunjavaju pukotine kamenja. To su razne rudače (oksidne, sulfidne i t. d.).

Nauka, koja uči, kako se kovine uvelike dobivaju iz svojih rudača, zove se **metalurgija.**

Kemijski proces, pomoću kojega se kovine iz rudača vade, ovisi o tome, da li su rudače oksidične ili sulfidične.

U oksidične se rudače računaju u metalurgiji osim oksida i hidroksida još i karbonati, budući da se veći dio ovih u žari raspada na kovinske okside i ugljični dioksid.

Iz oksidičnih rudača dobiva se kovina redukcijom s ugljenom.

Oksidične rudače onih kovina, koje kod visoke temperature ne hlape, izmiješaju se vrstimice s ugljenom, pune se u stojeće otvorene peći (okna), u kojima ugljen pomoću uduvanoga zraka u dolnjem dijelu peći izgara i tako daje potrebne plinove *(CO)* za redukciju i za talenje i redukciju potrebnu temperaturu. Da se dobivena prosta kovina, koja se na dnu peći u staljenom stanju sakupi, očuva od utjecaja zraka, treba dodavati rudači takovih mineralnih dodataka, koji se lako stale u staklastu masu i kao laglja vrsta kovinu pokrivaju.

Na taj se način dobiva na pr.: željezo, kositer i dr.

Rudače takovih kovina, koje pri visokoj temperaturi destiliraju, moraju se izmiješane s ugljenom metnuti u zatvorene posude (retorte, cijevi i mufole s odvodnom cijevi. Žare li se tako punjene posude u peći, to će početi redukcija. Iz posude izlaze na odvodnu cijev kovinske pare i ugljični oksid. Odvodna je cijev spojena s predloškom u kojoj se kovinske pare zgusnu ili ščvrsnu. Na taj se način dobivaju na pr.: kalij, natrij cinak i dr.

Ako se kovinski oksidi teško reduciraju i ako je usto kovina sama teško taljiva (na pr. krom), onda se za redukciju upotrebljava aluminij, koji s kisikom dotičnoga oksida izgara, a usto razvija velike množine topline, od kojih se izlučena kovina tali (Goldschmidt, alumotermički postupak).

Iz sulfidičnih rudača mogu se dobiti kovine na dva načina i to: prženjem i redukcijom dobivenoga oksida ili obaranjem pomoću druge kovine.

1. Prže li se sulfidične rudače, pretvorit će se kovina u kovinski oksid, a sumpor u sumporni dioksid.

Iz kovinskoga se oksida redukcijom pomoću ugljena dobiva kovina. Prženjem i talenjem dobivaju se iz tutijinoga blistavca tutija, iz bakarne pakovine bakar, a iz olovnoga sjajnika olovo.

2. Stali li se sulfid sa željezom, to se u višoj temperaturi željezo spaja sa sumporom, a kovina se izlučuje, na pr.:

$$PbS + Fe = Pb + FeS.$$

Neke se kovine mogu pomoću drugih kovina izlučiti iz rastopina kovinskih soli.

Tako taloži željezo ili cinak iz rastopine bakarnoga sulfata bakar. Bakar opet izlučuje srebro iz rastopine srebrnoga nitrata.

Izlučivanje se tih kovina tumači pomoću teorije iona tako, da električna energija (naboj) bakarnih iona prelazi na željezo ili cinak, a bakar se radi toga kao netopiva kovina izlučuje:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + Cu.$$

Mnoge se kovine dobivaju elektrolizom rastaljenih ili rastopljenih kovinskih spojeva (elektrolita).

Fizička svojstva kovina.

Kada su kovine kompaktne ili kad im je površina glatka (polirana), onda savršeno odrazuju svjetlost, pokazuju kovinski sjaj. Ako su sitno razdijeljene, praškaste, onda se ne sjaje (na pr. zlato).

U većim su masama kovine neprozirne, samo najtanji kovinski listići propuštaju svjetlost. (Zlatni su listići na pr. u prolaznoj svjetlosti zeleni, a srebrni su modri.)

Gotovo sve su kovine bijele, bjelkasto ili modrikasto sive, osim bakra i zlata.

Gustoća kovina ovisna je o temperaturi i o tom, kako su obrađene (dali su lijevane, valjane ili vučene i t. d.). Gustoća se kovina kreće između 0·6 i 22·5.

Kovine dijelimo na lake i teške, prema tome, da li je gustoća njihova ispod 3·5 ili iznad 3·5. Najlakša je kovina litij, a najteža osmij.

Tvrdoća kovina vrlo je različita; kalij i natrij mekani su poput voska, olovo i kalaj mogu se nožem rezati, a neke kovine režu staklo. Tvrdoća kovine može se zgodnim dodacima povisiti.

Čvrstoća kovina određuje se po množini *kg*, koje kovina na mm^2 prereza može nositi, a da se ne pretrgne. (Željezo se može za svaki mm^2 presjeka opteretiti sa 62 *kg*, bakar sa 42, platina sa 34, cinak sa 5, a olovo sa 2 *kg*.) Kovine, koje će jakim pritiskom (kovanjem, tiskanjem, valjanjem i rastezanjem) trajno promijeniti izvanji oblik, a da se ne razlome, zovu se kovke i rastezive; one, koje se udarcem ili pritiskom raspuknu na komade, pa se mogu satrti na prah, jesu krte i lomljive. (Zlato je vrlo kovko i veoma rastežljivo). Sposobnost kovanja i rastezanja vezano je kod mnogih kovina na određenu temperaturu (na pr. cinak) i gubi se, ako se isti komad kovine često izloži trajnim promjenama oblika (bakar).

Osim žive sve su kovine kod obične temperature krute, ali se sve dadu staliti. Ako je talište iznad 1000° C, kovina je teško taljiva. Neke kovine mogu se destilirati (lako destiliraju kovine, kojima je vrelište ispod 1000° C), no kod veoma visoke temperature (osobito u vakuumu) hlape sve kovine. Iz taljenoga stanja ščvrsnu se kovine u kristalične mase. Kristalinični je slog kovina uzrokom načina loma, koji je zrcalni, zrnast, svilen, baršunast, zrakast, kvačast i t. d.

Kovine su dobri vodiči topline i munjine, ali ne vode munjinu i toplinu jednako dobro. Najbolje vodi munjinu srebro onda bakar.

Kemijska svojstva kovina.

Izuzevši nekoliko rađih (dragih) kovina mijenjaju se ostale (proste) kovine utjecajem uzduha i na običnoj temperaturi, jer tvore s kisikom uzduha okside, koji su uvijek prašci bez sjaja, a različite boje. Po brzini, kojom se kovine oksidiraju, tvore one niz, a po istom se nizu tope one brže ili polaganije i u kiselinama, to jest oduzimaju vodiku kiselina električni naboj, pa se sami pretvore u katione.

Razlikujemo **proste** kovine i **drage** kovine.

Proste kovine posjeduju veću sposobnost ioniziranja, nego vodik, pa zato u doticaju s kiselinama izluče vodik u plinskom stanju (razvijaju s kiselinama vodik), *drage kovine imaju manju sposobnost za ionizaciju, nego li vodik*, stoga s kiselinama ne razvijaju vodika.

Od mnogih kovina poznajemo po dva oksida, koji su obično bazični, a od nekih imade i više oksida. Oksidi s mnogo kisika često su anhidridi kiselina; od njih postaju soli, u kojima u rastopljenom stanju grupe od kovine i kisika fungiraju kao anioni.

Kovine se mogu dijeliti po svojoj valenciji i prema sličnosti njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava. Najpreglednije su one poredane zajedno s nekovinama u t. zv. prirodnom sustavu elemenata.

Periodički ili prirodni sustav elemenata.

Kako svaka vrsta bilja i životinja nosi svoj zasebni karakter, a između pojedinih vrsta ipak vladaju sličnosti, koje opravdavaju njihovo ujedinjenje u familije, tako je to i kod elemenata.

Već je Döbereiner g. 1817. upozorio na jednostavne snošaje između atomnih težina srodnih elemenata i postavio (g. 1829.) nauku o triadama, po kojoj ima raznih grupa sa po tri elementa, koji uz istu valenciju i konstantnu diferenciju atomnih težina, pokazuju veliku sličnost. To su na pr.: *Cl, Br* i *J; Ca, Sr, Ba* i t. d.

God. 1865. postavio je Newlands pravilo oktava, jer je našao, ako elemente poređamo po rastućim atomnim težinama, da iza niza od 7 elemenata uvijek dolazi elemenat, koji je po svojstvima sličan onome, kojim smo niz započeli.

God. 1869. napokon svrstali su ruski kemik **Mendelejev** i Nijemac L. **Meyer** *sve elemente po veličini njihovih atomnih težina u t. zv. prirodni ili periodički sustav.*

Poređamo li elemente po veličini atomne težine u jedan niz, vidjet ćemo, da su kemijska i fizička svojstva onih elemenata, koji slijede jedan iza drugoga, doduše različita, ali da se mijenjaju pravilno. Iza određenoga pak broja članova prouzrokuje mali prirast atomne težine nenadanu promjenu svojstava. Prekinemo li na tim mjestima niz, dobit ćemo više kraćih (horizontalnih) nizova, koji se zovu periodi. U periodima nižu se elementi po veličini atomne težine. Vrstamo li periode jedan ispod drugoga, dobit ćemo i vertikalne nizove — grupe — u kojima se sada nalaze kemijski srodni elementi, koji sačinjavaju prirodne skupine. Da se postigne takav poredak, potrebno je ostaviti neka mjesta prazna, koja pripadaju zasada još nepoznatim elementima,

Tim su načinom poređani elementi u skrižaljci na str. 126.

Najmanju atomnu težinu ima vodik. On stoji sam u prvom nizu.

Drugi niz počinje se s helijem = 4. Za njim se rađaju po sve većoj atomnoj težini 7 elemenata do fluora = 19. Valencija tih elemenata naprama vodiku ili halogenima raste od helija = 0 do ugljika = IV, a onda opet pada prema fluoru. U oksidima s najvećom množinom kisika raste valencija od 0 do VII (izuzetak čine *O* i *F*). Dok oksidi litija i berilija s vodom tvore osnove, daju oksidi slijedećih elemenata s vodom kiseline.

Iza fluora slijedi elemenat neon, koji je sličan heliju.

S fluorom je, kako vidimo završen 1. period. Neon bilježimo ispod helija, s kojim spada u familiju dragih plinova, a za njim možemo poređati opet 7 elemenata po veličini atomne težine.

Pravilnosti, što su se pojavile u 1. periodu, ponavljaju se ovdje još u većoj mjeri, jer su i atomi sumpora te klora (analoga *O* i *F*) u najvišim oksidima 6 odnosno 7 valentni.

Klorom se završuje 2. period, jer sada po redu dolazi argon, koji opet spada u drage plinove.

Iza argona dolazi do *Mn* (mangana) opet 7 elemenata, ali se onda nanižu elementi *Fe, CO* i *Ni*, koji se ne mogu svrstati pod *Ar, K* i *Ca*; dok se niz, koji iza njih dolazi, može (od *Cu* do *Br* = 7 elemenata) opet uvrstiti u dosadanju razdiobu. Taj je period završen tek s bromom, jer sad opet dolaze kripton i rubidij kao 1. članovi slijedećeg perioda.

Periodički sustav elemenata po Mendelejevu.

Skupine:	0	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Oblik spojeva s vodikom i halogenima (X):		MX	MX_2	MX_3	MX_4	MX_3	MX_2	MX	
Oblik spojeva s kisikom:		M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	MO_3 MO_2 MO
Prvi period { niz 1.									
„ „ 2.	*He* 3·9	*Li* 6·9	*Be* 9·1	*B* 11·0	*C* 12	*N* 14·01	*O* 16·000	*F* 19·0	
Drugi „ „ 3.	*Ne* 20·2	*Na* 23·0	*Mg* 24·3	*Al* 27·1	*Si* 28·3	*P* 31·04	*S* 32·07	*Cl* 35·46	
Treći „ { „ 4.	*Ar* 39·8	*K* 39.1	*Ca* 40·1	*Sc* 44·1	*Ti* 48·1	*V* 51·06	*Cr* 52	*Mn* 54·93	*Fe* 55·85
„ „ 5.	—	*Cu* 63·1	*Zn* 65·3	*Ga* 69·9	*Ge* 72·5	*As* 74·9	*Se* 79·2	*Br* 79·82	
Četvrti „ { „ 6.	*Kr* 82·9	*Rb* 85·4	*Sr* 87·6	*Y* 89·0	*Zr* 90·6	*Nb* 93·5	*Mo* 96.0	—	*Ru* 101·7
„ „ 7.	—	*Ag* 107·8	*Cd* 112·4	*In* 114·8	*Sn* 119	*Sb* 120·2	*Te* 127·5	*J* 126.92	*Rh* 102·9
Peti „ { „ 8.	*X* 130·2	*Cs* 132·8	*Ba* 137·4	—	—	—	—	—	*Pd* 106·7
„ „ 9.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ 10.	—	—	—	*Yb* 172	—	*Ta* 181	*W* 184·0	—	*Os* 190·9
„ „ 11.	—	*Au* 197·2	*Hg* 200	*Tl* 204	*Pb* 207·1	*Bi* 208	—	—	*Ir* 193·1
„ „ 12.	—	—	*Ra* 226·4	—	*Th* 232·4	—	*Ur* 238·5	—	*Pt* 195·2

Treći period ne sadrži 7 nego 18 članova, a rastavljen je u dva niza.

Slično se četvrti period sastoji od dva niza, dok u 5. periodu imade za sada 5 nizova i dosta praznih mjesta. Kod razvrstavanja elemenata 3., 4. i 5. perioda, morala se otvoriti još jedna vertikalna kolona (VIII. grupa).

Da pregled bude još jasniji, rastavljene su grupe I do VII u glavne i nuzgredne skupine.

Motrimo li nakon ovoga razvrstavanja na pr. vertikalne kolone ili grupe, vidimo, da se u 1. grupi nalaze svi dragi plinovi, u 5. grupi poznata nam skupina dušika, u 6. grupi skupina kisika, a u 7. grupi halogeni.

Pregledamo li horizontalne nizove, to vidimo, da valencija naprama vodiku i halogenima raste do članova IV. grupe, a onda opet pada, dok valencija naprama kisiku konstantno raste od 0—VII.

Opažamo, da je između atomnih težina susjednih elemenata jednog perioda najčešća diferencija oko 3, a između srodnih elemenata jedne grupe oko 16.

Uzevši to u obzir i činjenice, da molekuli vodika sastoje od 2 atoma, kano molekuli halogenih elemenata, te da kapljeviti vodik nema kovinskih svojstava, mogli bismo odrediti vodiku mjesto iznad fluora.

Uopće se može reći, da u sistemu stoje s lijeve strane oni elementi, koji tvore najjače baze, a prema desno dolaze postepeno elementi, koji tvore kiseline. Ovo se zadnje svojstvo najjače ističe kod halogena, koji već s vodikom daju jake kiseline.

Slično se opaža, ako se motri poredak elemenata odozgo dolje. U svakoj grupi postaje kovinski karakter elemenata s atomnom težinom, koja raste, sve izrazitiji.

Ali ne samo kemijska, već i fizička svojstva elemenata, ovisna su o veličini atomne težine; tako na pr. rastu i padaju pravilno u pojedinim periodima specifična težina, atomni volumen (at. tež. : spec. tež.), taljivost, hlapivost, specifična toplina, sposobnost za vođenje topline i munjine i t. d. i pokazuju sličan periodicitet, kano kemijska svojstva.

Iz svih ovih razmatranja razabiremo: 1. *da su sva svojstva pojedinih elemenata periodične funkcije njihovih atomnih težina* i 2. *da je karakter nekoga elementa*, koji se očituje u njegovim fizičkim i kemijskim svojstvima, *određen mjestom, koje taj elemenat zauzima u periodičkom sustavu.*

Periodički sustav elemenata može služiti:

1. za prirodno grupiranje elemenata;

2. za određivanje atomne težine onih elemenata, kojima se mogla odrediti samo ekvivalentna težina;

3. za proricanje ekzistencije za sada još nepoznatih elemenata i njihovih svojstava (kako je to Mendelejevu uspjelo s elementom germanijem);

4. za korigiranje atomnih težina.

A. Lake kovine.

1. Skupina alkalnih kovina.

Kovine ove skupine odlikuju se malom gustoćom i osobitom kemijskom aktivnošću. Veoma se živo spoje sa gotovo svim nekovinama, pa su stoga potrebne velike množine energije, kada se vade iz spojeva. Zbog toga su otkrivene tek na početku 19. stoljeća. One su jednovalentne. Poradi izvanredne sposobnosti ioniziranja tvore one najjače baze, a sa svim kiselinama daju soli, koje su gotovo sve topive u vodi.

Litij, Li=7.

Samorodnoga litija u prirodi nema. Litijski su spojevi pak vrlo rasprostrti, ali ih ima uvijek samo u malim količinama, tako na pr. u mineralnim vodama. Kao silikat nalazi se litij u lepidolitu ili litijskom tinjcu, kao fosfat u trifilinu. U zemlji oranici ima također litijskih spojeva, jer se oni nalaze u pepelu duhana, blitve i drugih biljaka.

Litij se proizvodi elektrolizom staljenoga litijskoga klorida. To je poput srebra bijela kovina spec. težine 0·59, *najlakša je krutina* i pliva na petroleju. Na vlažnom zraku gubi brzo sjaj. Talište 180°. Ugrijan na zraku sagori intenzivno bijelom svjetlošću na Li_2O. Vodu rastvara kod obične temperature, ali se kod toga ne tali, a razvijeni se vodik ne zapali.

Litijski oksid, Li_2O i **hidroksid,** $LiOH$. Litijski se oksid dobiva žarenjem litijskoga nitrata. U vodi se polako topi stvarajući hidroksid. Litijski je hidroksid bijela kristalična tvar i jaka baza.

Litijski klorid, $LiCl$. To je veoma higroskopska sol, koja se dobiva iz silikata (lepidolita). Topi se veoma lako u vodi.

Lepidolit se tali i izlije u vodu. Tim postaje krt i topi se u HCl. Precijeđenoj se rastopini dodaje Na_2CO_3, da se talože ostale kovine (Ca,Mg,Al). Isparivanjem rastopine dobivene soli iscrpu se alkoholom, u kojemu se topi gotovo samo litijski klorid.

Litijski karbonat, Li_2CO_3, može se iz guste rastopine klorida taložiti pomoću amonijskoga karbonata, jer je u vodi teško topiv. Služi u medicini.

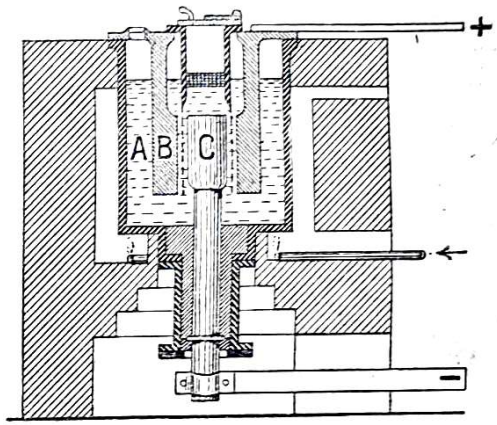
Litijski fosfat, Li_3PO_4 također je u vodi teško topiv, dok su ostali fosfati alkalija u vodi lako topivi. Stoga služi tvorba ove soli kao reakcija na litij.

Litij i njegovi spojevi bojadišu plamen intenzivno i krasno karminasto. Spektar se sastoji od dvije crvene pruge.

Natrij, Na=23.

Slobodna natrija nema u prirodi, ali njegovih spojeva ima u velikoj množini. Najvažnije rude, koje sadržavaju natrija jesu: Kamena sol $NaCl$, čilenska salitra $NaNO_3$, ili natrijski nitrat. Razne prirodne vrste sode jesu karbonati, glauberova sol je natrijski sulfat, borač je borat, a kriolit je natrijski aluminijski fluorid. U mnogim silikatima (plagioklasi, natrolit) ima natrija; kad se takvi minerali (glinenci i dr.) troše, dospiju različiti spojevi natrija u oraću zemlju, a iz nje u biljke, životinje i u ljude.

Stoga imade u čovječjem, životinjskom i u biljnome organizmu uvijek natrijskih spojeva. Rastopljenih natrijskih spojeva ima u morskoj vodi i u mnogim rudnim vodama. Nekoje vode (na pr. mrtvo more ili Salt Lacke sjev. Amerike) gotovo su zasićene rastopine kuhinjske soli, a glavnu množinu soli u morskoj vodi sačinjava natrijski klorid.



Sl. 64.

Natrij proizveo je Davy god. 1807. elektrolizom staljenoga natrijskog hidroksida. Tim se postupkom u tehnici danas opet proizvodi natrij (Sl. 64.)

Natrijski se hidroksid tali u željeznim loncima A (kod 350°). U taljenu kapljevinu uronjene su željezne elektrode B i C, koje su koncentrično namještene i rastavljene pomoću diafragme od mreže (crtkana), u katodni i anodni prostor. Na katodi se skupi natrij, koji ispliva na površinu staljenoga hidroksida, pa se od vremena do vremena s rupičavim žlicama izdigne. Tim se postupkom dobiva 50% čitava natrija:

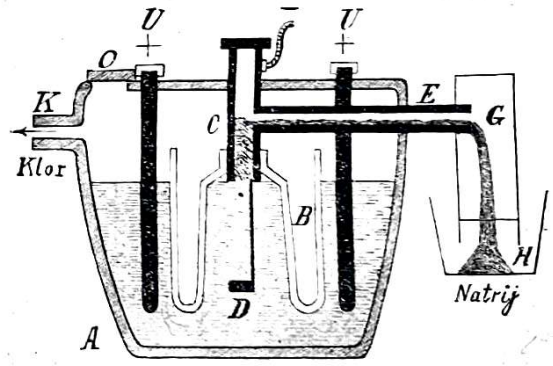
$$2\,NaOH = 2\,Na + 2\,OH; \quad 2\,OH = H_2O + O$$

$$Na + H_2O = NaOH + H.$$

Na katodi se stvara Na i vodik, na anodi izlazi kisik.

Elektrolizom staljenoga $NaCl$ proizvodi se također mnogo natrija.

U posudi A (Sl. 65.) tali se kuhinjska sol. Na željeznom cilindru C učvršćeno je zvono B (iz vatrostalnoga materijala), koje sprečava da se Na i Cl sastaju, D je katoda od željeza. S njezine površine digne se natrij i dospije kroz cijev E u zvono G, pa se skuplja u posudi H ispod petroleja. Ugljene anode U učvršćene su na poklopcu tako, da se klor po njima iz kapljevine izdigne i kod K izlazi. Na otvor O može se lonac iznova puniti.



Sl. 65.

Iz natrijskoga karbonata može se redukcijom s ugljenom u bijeloj žari dobiti natrij:

$$Na_2CO_3 + C_2 = Na_2 + 3\,CO.$$

Natrij je poput srebra bijela sjajna kovina. Kod obične je temperature meka i gnjecava, spec. tež. 0·97. Kod 95·5° se tali, a oko 740° prelazi u pare bez boje. Na vlažnom zraku gubi natrij brzo sjaj, oksidira se. Stoga se on pokrije parafinom, ili se čuva u petroleju. Rastaljeni natrij upalit će se na zraku tek, kada je užaren; onda sagori jakim žutim

plamenom. Baci li se natrij u vodu, razvijat će se vodik, a ujedno nastaje *NaOH*, koji se u suvišku vode rastapa.

Zaustavlja li se *Na*, što pliva na vodi, onda će se poradi lokaliziranja razvijene topline zapaliti vodik i izgorjeti zajedno s jednim dijelom natrija intenzivno žutim plamenom.

Molekul natrija sadrži samo 1 atom; molekuli mnogih drugih kovina sadrže također samo po jedan atom.

Natrij se upotrebljava u tehnici i u laboratoriju. Osobito se mnogo upotrebljavao za dobivanje kovina iz kovinskih oksida, ali je elektrolitičkim postupkom istisnut iz metalurgije magnezija i aluminija.

U organskoj se kemiji natrij mnogo upotrebljava.

Oksidi i hidroksidi natrija.

Natrijski oksid, Na_2O. Ako *Na* sagori u suhom kisiku uz obični pritisak, postaje Na_2O i Na_2O_2. Sam natrijski oksid dobiva se oksidacijom natrija pomoću kisika uz umanjeni pritisak i odvajanjem suvišnoga *Na* destilacijom u vakuumu. Na_2O je bijela tvar, koja s vodom prelazi u *NaOH* uz razvijanje znatnih količina topline.

Natrijski superoksid, Na_2O_2 dobiva se, ako se natrij žari u struji suhoga kisika sve dotle, dok više ne prima kisika. S vodom tvori kristalizirani hidrat $Na_2O_2 + 2\,H_2O$. Jako je oksidaciono sredstvo. S razblaženim kiselinama daje vodični superoksid. Stoga se tehnički proizvodi i upotrebljava za izbjeljivanje tkanina. U novije vrijeme služi još i za proizvođenje medicinskih sapuna.

Natrijski hidroksid, *NaOH* postaje djelovanjem natrija na vodu ili djelovanjem vodika na Na_2O. U velike se proizvodi iz sode (Na_2CO_3), koja se pomoću kalcijskoga hidroksida pretvori u natrijski hidroksid:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,\boldsymbol{NaOH} + CaCO_3.$$

U rastopinu sode zarone se željezne košare sa živim vapnom. Izmjena *Na* sa *Ca* je potpuna, jer $CaCO_3$ ispada kao talog. Pošto se talog slegao, odvoji se bistra rastopina *NaOH*, ispari do gustoga i još jednom prepušta bistrenju. Zatim se ispari do suhoga, žari do crvenoga usijanja i onda izlije ili u kalupe ili na ploču. Ohlađena masa razbije se na komade.

Natrijski hidroksid se sada tehnički proizvodi elektrolizom koncentrirane rastopine kuhinjske soli.

Čisti natrijski hidroksid ili ijetki natron je bijela, zrakasta kristalinična tvar, koja se na crvenom usijanju tali, a kod (još) više temperature hlapi. Natrijski je hidroksid vrlo higroskopan, na zraku se isprva sav razmoči, no kasnije se opet ščvrsne, jer sa CO_2 iz zraka prelazi u karbonat. U vodi se rastopi vrlo lako, a pri tome se kapljevina znatno ugrije, pa daje jetku rastopinu jake lužnate reakcije. U alkoholu se topi lako. Tako se od kupovnoga natrijskoga hidroksida dobiva kem. čisti *NaOH*, jer se primjesine, što se nalaze u njemu, u alkoholu ne tope.

Natrijski je hidroksid vrlo jaka osnova i izlučuje osim kalijskoga hidroksida sve ostale baze iz njihovih spojeva; on izjeda i rastvara organske supstancije osobito životinjske. *Rastopina natrijskoga hidroksida u vodi zove se natrijska lužina (lug).* Ona privlači CO_2 iz zraka, neutralizira kiseline stvarajući s njima soli, rastvara masti, a crveni lakmus preokreće u modri.

Čisti natrijski hidroksid dolazi u trgovinu u šipkama, nečisti u nepravilnim komadima (lužni kamen). Upotrebljava se za proizvođenje *NaBr* i *NaJ*, za pranje, za proizvođenje sapuna i u mnogim granama industrije i obrta; u kemijskim laboratorijima kao reagens i t. d.

Od spojeva natrija sa sumporom poznati su:

Natrijski sulfid, Na_2S; **natrijski hidrosulfid,** *NaHS* kano monosulfidi, zatim polisulfidi. Taljenjem Na_2CO_3 sa sumporom postaje smjesa polisulfida, hiposulfita i sulfata, koja se zove hepar sulfuris i služi za umjetne sumporne kupelji i za proizvođenje sumpornoga mlijeka,

Soli natrija.

Natrijski klorid, *NaCl*, slankamen, **kuhinjska sô.** Ova najvažnija natrijska sô nalazi se u prirodi u velikim naslagama kao slankamen, a rastopljena je u slanim vodama i u morskoj vodi. U Austro-Ugarskoj monarkiji imade znamenitih nalazišta soli u Wieliczkoj i Salzkamergutu. U Njemačkoj (u Stassfurtu), u Španjolskoj (Cordova) u Englezkoj (Cheslure), u Americi Aziji i Africi imade također velikih naslaga kamene soli. Ima je u prirodnim slanim vrelima do 10%, u Mrtvom moru 22%, u Sredozemnom moru 3·8% u Atlantskom oceanu 3·6%, u Istočnom moru 0·5%. Pomalo je ima u svakoj prirodnoj vodi i u svakom tlu, pa i u svim organizmima.

Čisti se *NaCl* dobiva neutralizacijom *NaOH* sa *HCl*:

$$NaOH + HCl = \boldsymbol{NaCl} + H_2O$$

ili sintezom t. j. izgaranjem natrija u kloru.

Kemijski čistu sô dobivamo i tako, da u zasićenu rastopinu kuhinjske soli vodimo *HCl* ili da joj dolijemo guste solne kiseline. Klornatrij je teže topiv u solnoj kiselini, nego u vodi, pa će se odvojiti od rastopine.

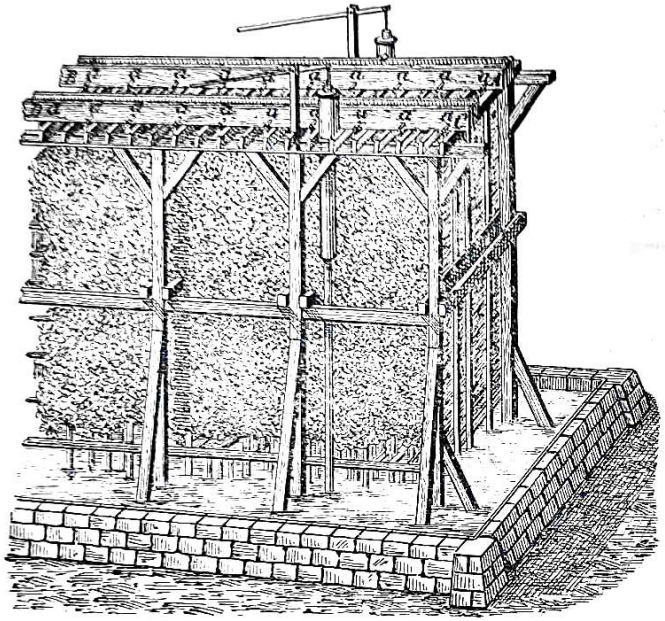
Dobivanje tehničkoga natrijskoga klorida u glavnom je čišćenje prirodne soli.

Gdje je so čista, kao u Wieliczkoj i Stassfurtu, tu se lomi rudarskim načinom i otpravlja u trgovinu u raznoličnim komadima.

Tamo, gdje je ona pomiješana sa sadrom, vapnencem i glinom, kano na pr. u Salzburgu, buše se rupe u nalazišta soli, a u ove se napušta voda, koja se redom vodi iz jedne rupe u drugu tako, da rastopina soli postane sve gušća. U nekim krajevima diže se slana voda sisaljkama na kapališta, u kojima poradi velike površine mnogo vode ishlapi, a teže topive primjesine se izluče na granju, koje ispunjava prostor između balvana kapališta (Sl. 66.). Na jedan ili na drugi način dobiva se slanjača, koja se dalje ukuhava u velikim plitkim tavama, koje su namještene u posebnim zgradama (saline). Budući da je kukinjska sol u vreloj vodi gotovo isto toliko topiva kano i u hladnoj, za razliku od ostalih primjesina, koje se s njom u rastopini nalaze, počet će se iz vrele vode izlučivati, čim se ukuhavanjem postigne zasićenje. Sô se izvuče drvenim grabljama, otpušta se ocjedina, pa se onda suši u vrućim

*

komorama (varena sô). Isparena se voda nadomješta novom slanjačom a taj se posao nastavlja sve dotle, dok nagomilanjem ostalih primjesina ne nadođe čas, kad bi se i ove po-



Sl. 66.

čele izlučivati. Ohladi li se sada sadržaj tave, izledit će se ostale primjesine (Bromidi pa Na_2SO_4 i $CaSO_4$), koje se posebnim načinom rastave.

Gdje se sunčana toplina uspješno može upotrijebiti za ishlapljivanje, tamo se (u nas u Istri i Dalmaciji) iz morske vode vadi sô tako, da se na nepropusnom tlu morska voda raširi na velike površine, na kojima voda brzo ishlapi. Morska so nije tako čista, kano varena sol, s njom je pomiješano dosta magnezijskoga klorida, koji čini, da je sô nagrka ukusa i da se razmoči na vlažnome zraku.

Natrijski se klorid ledi u kocke bez boje (katkada u oktaedre). Prirodna kamena sô ili je bistra ili je mutna, često i bojadisana. Ugriju li se leci, to se oni raspuknu uz prasak, jer u njima imade šupljinica, koje su pune ocjedine. Klornatrij se tali kod 776°, a na još višoj temperaturi hlapi. Klornatrij, koji je bio dulje vremena staljen, reagira alkalično.

Ukus mu je slan, a rastapa se gotovo jednako u mrzloj i toploj vodi (kod 0° 35·5 d., kod 100° 39 d. $NaCl$ u 100 d. vode). U solnoj kiselini je kuhinjska sô teško topiva, u alkoholu nije topiva.

Kemijski čisti klornatrij nije higroskopan.

Klornatrij je za život organizama važan kemijski spoj. Ne primaju li životinjski organizmi dulje vremena klornatrija, moraju uginuti. Sô je za ljude i životinje ne samo začin, već potrebno životno sredstvo. Sô pospješuje probavu, jer ona uzrokuje obilnije izlučivanje pljuvačke i želučanoga soka. U industriji je ona osnovni materijal za proizvođenje mnogih

spojeva natrija, pa i klora i njegovih spojeva. Sô se upotrebljava za konzerviranje različitih jela, za pocaklivanje glinene robe, za smjese, kojima se snizuje temperatura i t. d.

Natrijski bromid, $NaBr$ i **natrijski jodid,** NaJ u vodi su lakše topivi nego li $NaCl$. Iz vrućih se rastopina izlede u kockama. Upotrebljavaju se u medicini.

Natrijski hipoklorit, $NaOCl$ dobiva se pomiješan sa $NaCl$ pod imenom Labaraqueove lužine, ako se klor vodi u hladnu rastopinu natrijskoga karbonata ili ako se rastopina klornoga vapna pomiješa s rastopinom natrijskoga karbonata. Upotrebljava se za bijeljenje i za vađenje mrlja od voća i tinte.

Natrijski sulfat, Na_2SO_4 i **natrijski hidrosulfat,** $NaHSO_4$. U prirodi se natrijski sulfat nalazi u rudi glauberitu: $Na_2SO_4 + CaSO_4$, rastopljen je u nekim rudnim vodama i u morskoj vodi. Umjetnim se putem dobiva:

1. Zagrijavanjem $NaCl$ sa konc. sumpornom kiselinom naveliko u tvornicama, koje prave sodu po Leblancovu postupku:

$$NaCl + H_2SO_4 = \boldsymbol{NaHSO_4} + HCl;\quad NaCl + NaHSO_4 = \boldsymbol{Na_2SO_4} + HCl.$$

2. Ako se na usijanu kuhinjsku sô vodi smjesa od SO_2, uzduha i vodenih para (Hargreaveov postupak):

$$2\,NaCl + SO_2 + O + H_2O = \boldsymbol{Na_2SO_4} + 2\,HCl.$$

3. Miješanjem rastopina natrijskoga klorida i magnezijskoga sulfata na studeni (Stassfurt);

$$2\,NaCl + MgSO_4 = \boldsymbol{Na_2SO_4} + MgCl_2.$$

4. Kod proizvođenja dušične kiseline iz čilske salitre nastaje također natrijski sulfat.

Natrijski se sulfat ledi kod obične temperature u velike monoklinske lece kem. sastava $Na_2SO_4 . 10$ aq.[1]) Taj se uleđeni natrijski sulfat zove Glauberova sô (sal mirabile Glauberi).

Leci su nagrka ukusa, rastroše se na uzduhu gubitkom lečane vode i raspadnu na bijeli prah. Ugriju li se leci Glauberove soli, stalit će se u svojoj kristalnoj vodi u mutnu kapljevinu. Glauberova sô lako se topi u vodi, najlakše i najviše kod 33°. Kod te se temperature raspada Glauberova sô: $Na_2SO_4 . 10$ aq u smjesu natrijskoga sulfata i vode $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$. Velimo: Sistem $Na_2SO_4 . 10$ aq $\rightleftarrows Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ imade svoje pretvorište kod 33°C. Grijemo li kod 33° zasićenu rastopinu Glauberove soli, zamutit će se, jer je Na_2SO_4 u vodi manje topiv, nego li $Na_2SO_4 . 10$ aq.

Kod 33°C topi se 322 dijela Glauberove soli u 100 dijelova vode. Ohladi li se ta rastopina, a da se ne potrese i da u nju ne padne ni prašina, onda se ne će iz nje izlučiti kristali. Tu rastopinu zovemo presićenom. Bacimo li u tu hladnu presićenu rastopinu ma samo trunak čvrste Glauborove soli, ščvrsnut će se čitava rastopina u kristaličnu kašu.

Natrijski sulfat upotrebljava se za fabrikaciju sode, za proizvođenje stakla i u ljekarske svrhe (Karlove Vari).

[1]) Osim toga su poznati leci sa 7 i sa 2 mol. lečane vode.

Natrijski tiosulfat, $Na_2S_2O_3$, dobiva se u velike iz kalcijskoga oksisulfida, koji zaostaje kod fabrikacije sode po Leblancu. Taj se spoj na zraku oksidira na kalcijski tiosulfat, a iz njega se sa Na_2SO_4 dobiva natrijski tiosulfat.

Može se još proizvesti grijanjem rastopine natrijskoga sulfita sa sumporom.

Upotrebljava se u fotografiji za fiksiranje, budući da rastapa (teško topive) srebrne soli tvoreći s njima topive dvosoli:

$$AgBr + Na_2S_2O_3 = NaAgS_2O_3 + NaBr.$$

S istoga razloga upotrebljava se u metalurgiji srebra. Velike množine tiosulfata trebaju kao „antiklor“ t. j. zato, da se uklone zadnji tragovi klora iz onih tkanja, koja su bijeljena klorom:

$$Na_2S_2O_3 + 4\,Cl_2 + 5\,H_2O = 2\,NaCl + 6\,HCl + 2\,H_2SO_4.$$

Dok klor tiosulfat oksidira na sulfat, pretvara ga jod u tetrationat:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Na temelju ove reakcije upotrebljava se natrijski tiosulfat u analitičkoj kemiji za volumetrično određivanje slobodnoga joda.

Natrijski nitrat, $NaNO_3$ ili čilenska salitra nalazi se u pustarama čilenskim, peruanskim i bolivijskim u naslagama, koje su 0·3—1·5 *m* debele i koje su pokrite s tvrdim kamenim slojevima (Costra).

U prirodnoj salitri (caliche) imade 30—50% $NaNO_3$, a uz to jodata, perklorata i glinastih primjesina. Ona se čisti kristalizacijom. G. 1908. potrošeno je 1·9 milijuna tona $NaNO_3$.

$NaNO_3$ ledi se u romboedre, koji su veoma nalik kockama, a na zraku postaju vlažni (higroskopni su). Natrijski nitrat tali se kod 316° C. U jačoj se žari rastvara, pa zaostaje Na_2O_2.

Natrijski nitrat upotrebljavaju kao dušično gnojivo, za proizvođenje kalijskoga nitrata, dušične kiseline i nitrospojeva. Iz ostataka (ocjedina) od kristalizacije čilenske salitre vadi se jod.

Natrijski fosfati. Fosforna kiselina stvara kano trobazična kiselina tri fosfata: Na_3PO_4, Na_2HPO_4 i NaH_2PO_4.

Od njih je najpoznatiji Na_2HPO_4, koji se naprosto zove natrijski fosfat. On se dobiva neutralizacijom vrele rastopine monokalcijskoga fosfata s natrijskim karbonatom:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,Na_2CO_3 = 2\,Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2 + CaCO_3.$$

Natrijski se fosfat ledi u velike monoklinske lece: $Na_2HPO_4 + 12\,aq$[1]), koji se na zraku rastroše, jer gube lečanu vodu. Grijanjem se tali natrijski fosfat u svojoj lečanoj vodi, koju daljim grijanjem gubi, a iznad 200° C prelazi uz gubitak konstitujne vode u pirofosfat ($Na_4P_2O_7$).

Natrijski fosfat upotrebljavaju u analititičkoj kemiji kao reagens.

[1]) I od fosfata su kao i od mnogih drugih *Na* soli poznati leci s različitom množinom kristalne vode, što ovisi o temperaturi, kod koje se vrši kristalizacija.

Natrijski borat, $Na_2B_4O_7$ nalazi se u prirodi kao ruda tinkal u Tibetu, Boliviji i Kaliforniji. Miješanjem vodenih rastopina borne kiseline i natrijskoga karbonata prema kemijskoj jednadžbi:

$$4\,H_3BO_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + 6\,H_2O + CO_2$$

dobiva se u Toskani $Na_2B_4O_7$, koji se kod obične temperature ledi u monoklinske prizme bez boje, a to je prizmatski borač: $Na_2B_4O_7 + 12\,aq$.

Iznad 55° C lede se iz rastopine oktaedrični leci: $Na_2B_4O_7 + 5\,aq$, oktaedrični borač. Vodena je rastopina borača hidrolizirana na $NaOH$ i slobodnu bornu kiselinu.

Koncentriranoj vodenoj rastopini borača dodajemo nešto lakmusove tinkture, i onda octene kiseline, sve dok lakmus ne preokreće boju na crveno. Razrijedimo li sada tu tekućinu s vodom, pomodrit će lakmus poradi hidrolitičnoga raspada borače na $NaOH$ i H_3BO_3. Hidroksilnih iona imade u tekućini mnogo više, nego li $H^{\cdot}$ iona, jer je H_3BO_3 slaba kiselina, pa je slabo ionizirana.

Ugrije li se borač, stalit će se prvo u svojoj kristalnoj vodi, onda se nadimlje, ispušta vodu i prelazi u žeženi borač. Žari li se dalje, talit će se u providnu tekućinu, koja se ščvrsne, kad se ohladi u prozirnu staklastu krutinu — staklo od borača.

Boračevo staklo ili kako se u analitičkoj kemiji zove biserka od borača, može u rastaljenom stanju rastopiti kovinske okside stvarajući s njima dvostruke borate. Neki su od tih dvostrukih borata bojadisani. Na tom se svojstvu osniva upotreba borača za lemljenje (lotanje) teško taljivim lemom[1]). On omogućuje spoj kovine s kovinom time, da s površine ukloni okside.

Ta se sposobnost borača može tumačiti na temelju njegove razriješene formule $2\,NaB\,O_2 \cdot B_2O_3$. Tu bi B_2O_3 bio onaj dio borača, koji se spaja s kovinskim oksidima.

Karbonati natrija.

Od karbonata natrija poznati su: Normalni natrijski karbonat, Na_2CO_3; natrijski hidro- (ili bi-) karbonat, $NaHCO_3$ i dvosoli od natrijskoga karbonata i hidrokarbonata, $HNa_3(CO_3)_2 + 2\,H_2O$, (prirodna soda).

Normalni natrijski karbonat (soda), Na_2CO_3. Na obalama gornjoegipatskih (natron) jezera, osobito onih u okolici drevnoga Memfisa, sabirali su već stari Egipćani za vrijeme suše prirodnu sodu pod imenom „trona“; ona je njima bila sirovina za proizvođenje stakla i luga. Amerikanska kraterska jezera (na pr. Owen jezero u Kaliforniji) također sadrže uz mnoge druge soli rastopljene sode, koja u trgovinu dolazi pod imenom „Urao“ (Mexiko). Te vrste sode nazvali su „mineralni alkali“ za razliku od pepeljike, koja se zvala „vegetabilni alkali“. Po madžarskim ravninama bez dovoljnoga otjecanja vode (na pr. okolina Segedina), iscvjeta ljeti na površinu

[1]) Slitina od bakra i cinka, a katkada i srebra.

tla prirodna soda „szik só“, pa je služila kao sirovina za proizvođenje sapuna.

Na morskom žalu skupljahu u Španiji, Francuskoj, Škotskoj i Norveškoj izbačene morske a i neke primorske biljke (resine, Salsola i Salicornia).

Pepeo tih biljaka došao je u trgovinu pod imenom Barilla, Salicor, Alicante, Blanquette, Varec i Kelp. U njemu je bilo između 5 i 30% natrijskoga karbonata.

U alkalnim mineralnim vrelima (Apatovac, Lasinja, Rogatac, Bilin, Karlove Vari, Ems, Vichy, Ar) imade malih količina rastopljenoga natrijskog bikarbonata.

Do početka 19. vijeka bile su pepeljika (K_2CO_3) iz pepela kopnenih biljaka, pa egipatska i španjolska soda[1]) jedine sirovine za pripremu puščanoga praha, stakla i sapuna. Danas se proizvodi soda umjetnim načinom u glavnom ili po izumu Leblanca ili po izumu Solvaya.

Kada je u drugoj polovici 18. vijeka rasla potreba sode porabom u tvornicama pamuka, upotrijebio se u nedostatku njezinom kalijski karbonat (pepeljika), što je zaprijetilo propasti šuma. K tomu se soda često teško dobivala, pa su se pojedine zemlje htjele učiniti neovisnim od inozemstva i iscrpsti domaće rude za dobivanje sode. Stoga je godine 1775. raspisala francuska akademija znanosti natječaj za najbolju metodu pretvorbe kuhinjske soli u sodu.

God. 1787. našao je ljekarnik Leblanc, da se žarenjem smjese od natrijskoga sulfata, vapnenca i ugljena stvara natrijski karbonat. Kada je za vrijeme francuske revolucije radi ratova bio dovoz sode prekinut, pozvao je god. 1793. odbor za narodno blagostanje tvorničare sode, da prijavom svojih načina fabrikacije omogućuju priređivanje stakla i sapuna, (tako da bi se sva pepeljika opet mogla upotrijebiti za puščani prah), odazvao se tome pozivu Leblanc, koji je već bio sagradio tvornicu, ali je zbog burnih vremena nastradao i propao.

Tek koji desetak godina kasnije razvio se njegov postupak poglavito u Engleskoj. Na kontinentu je god. 1840. sagrađena prva tvornica za proizvodnju natrijskoga karbonata po njegovoj metodi.

Umjetno dobivanje sode dalo je povoda stvaranju mnogih drugih kemijskih proizvoda naveliko, pa se sve te grane tvorničarstva zovu zajedničkim imenom „industrija sode“ ili „kemijska velika industrija“. Tako je na pr. velika potreba H_2SO_4 silila na usavršenje postupka za dobivanje te kiseline. Klorni vodik, koji se tvorio kao nuzgredni proizvod, izradio se na solnu kiselinu, klor na klorno vapno i klorate i t. d. Uz to su se priključile one grane kemijskoga tvorničarstva, kojima jo sirovina H_2SO_4. Važnost te industrije osvjetljuje statistika, po kojoj je na pr. god. 1894. producirano $1^1/_4$ milijuna tona sode u vrijednosti od cirka 100 milijuna kruna.

God. 1860. izumio je Belgijanac Solvay po njemu nazvani način dobivanja sode pomoću amonijaka, pa se taj postupak naskoro tako usavršio, da se danas tvornice za proizvodnju sode po Leblancu više ne grade.

1. Leblancov postupak. Izlazište za dobivanje sode po tom postupku je kruta kuhinjska sol, koja se pomoću sumporne kiseline[2]) pretvori u natrijski sulfat; ovaj se pomoću ugljena pretvori prelazno u natrijski sulfid, a taj sa vapnencem daje u žari natrijski karbonat. Leblancov se način fabrikacije sastoji u glavnom iz dva dijela:

[1]) Jedna tona barille stojala je K 1000.

[2]) Koja se u olovnim komorama u tvornici samoj priređuje.

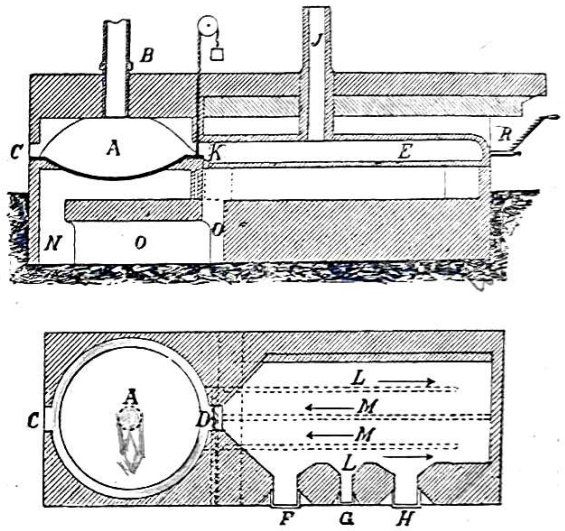
a) Proizvođenje sulfata:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl, \qquad NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl;$$

b) Proizvođenje karbonata:

$$Na_2SO_4 + 2\,C = Na_2S + 2\,CO_2; \qquad Na_2S + CaCO_3 = \mathbf{Na_2CO_3} + CaS.$$

Na_2SO_4 se proizvodi u plamenim pećima (Sl. 67.). Pretvorba klornatrija u hidrosulfat vrši se u tavi (A), a zatim se $NaHSO_4$ prebaci u prostor (E), u kojem se budući bliže ložištu (R) usija i pretvori u Na_2SO_4. HCl, koji se razvija (u E i A), vodi se kroz zidani kanal i cijevi u nared za kondenzaciju (gledaj sl. 50.). Kalcinirani Na_2SO_4 pomiješa se sada s praškom od kamenoga ugljena i vapnenca i žari u cilindričnim pećima, koje se okreću oko horizontalne osi, a kroz nju probija plamen (Sl. 68.).

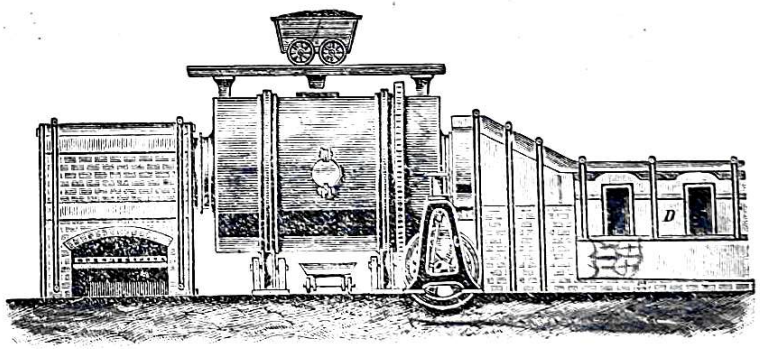


Sl. 67.

Poradi viška $CaCO_3$ postaje namjesto spoja CaS „soda sadra“: CaO. $2\,CaS = Ca_3OS_2$ (kalcijski oksisulfid).

Taljena tako zvana sirova soda sastoji se u glavnom od natrijskoga karbonata, koji se u vodi topi i od kalcijskoga sulfida (odnosno oksisulfida), koji se u vodi ne topi.

Ona se izlužuje toplom (30—40° C) vodom po principu protustrujanja. Rastopina se isparuje u željeznim tavama. Kada je ona zasićena, izluči se



Sl. 68.

iz otopine teško topivi $Na_2CO_3 \cdot aq$, koji se vadi od vremena do vremena, pa se u posebnim plamenim pećima istjera sva lečana voda (kalciniranje). Tako dobiveni proizvod zove se kalcinirana soda (98% Na_2CO_3). Ona

se može dalje rafinirati rastapanjem u vodi i kristalizacijom kod obične temperature. Tim se dobiva uleđena ili kristalna soda: $Na_2CO_3 \cdot 10aq$.

Netopivi kalcijski oksisulfid sadrži sav sumpor upotrebljene sumporne kiseline. On se nakupi u velikim množinama, pa otruje zbog razvijanja sumpornoga vodika zrak i vodu okoline. Poradi toga i poradi sve uspješnije konkurencije Solvayeve sode, izrađuju se ti ostaci sada tako, da se ili njihov sumpor vadi elementaran ili da se pretvori u tiosulfat, ili pak u sumpornu kiselinu:

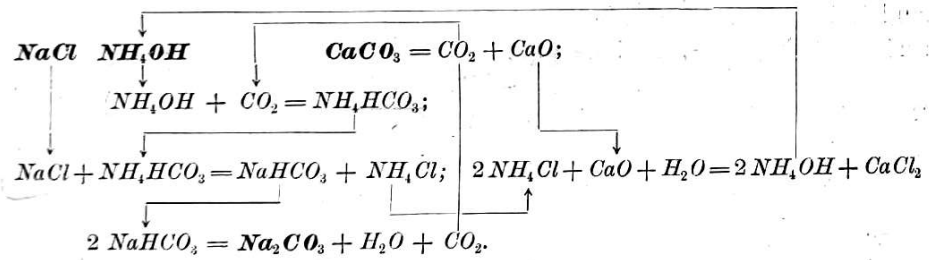
$$CO_2 + H_2O = CaS + CaCO_3 + H_2S; \quad H_2S + 2\,O_2 = H_2SO_4.$$

Tim je postignuta cirkulacija najvažnijega i najskupljeg pomagala, a tvorba sode je postala kružni proces, u koji se samo $NaCl$ i C ponovno uvode.

2. Solvayev postupak. Taj je postupak poznat već od god. 1840., ali je tek nakon tehničkoga usavršenja po Solvayu oko god. 1860. s takovim uspjehom stupio u konkurenciju s Leblancovim procesom, da se danas preko 90% čitave sode proizvodi po Solvayu. I za taj postupak je izlazište natrijski klorid, a pomagala kod pretvorbe u karbonat jesu: amonijačna voda i vapnenac (eventualno magnezit).

Vapnenac (magnezit) se raspada u žari na vapno $CaO(MgO)$ i CO_2.

Uvodi li se u amonijačnu vodu ugljični dioksid, nastat će amonijski hidrokarbonat. Pomiješa li se s tom rastopinom natrijski klorid, to će se iz smjese (kod izvjesne temperature uz određenu koncentraciju) izlučiti natrijski hidrokarbonat, jer je (u koncentriranoj rastopini NH_4Cl) teško topiv. Natrijski pak hidrokarbonat prelazi kalciniranjem u natrijski karbonat.



Da se i klor kuhinjske soli, od kojega nastaje malovrijedni $CaCl_2$, bolje iscrpe, uzima se za rastvorbu amonijskoga klorida paljena magnezija namjesto vapna.

Iz $MgCl_2$ može se klor dobiti ili elementaran ili kao HCl, uz povrat magnezija. Tako je i Solvayev proces kružni proces, u koji treba samo uvesti $NaCl$ i $CaCO_3$.

Solvayeva je soda čišća i jeftinija nego Leblancova.

3. Elektrolitični postupak. Kod elektrolize vodene rastopine natrijskoga klorida izlučuje se na anodi klor, a na katodi časovito natrij, koji s prisutnom vodom daje $NaOH$, tako da se uistinu na katodi razvija vodik. Uvođenjem CO_2 pretvori se $NaOH$ u Na_2CO_3.

Taj je proces veoma ekonomičan, jer dopušta dobivanje klora, vodika, natrijskoga hidroksida i karbonata na veoma jednostavan način.

Soda se proizvodi još iz kriolita ili natrijskoga aluminijskog fluorida, a kod konvertiranja čilenske salitre pomoću pepeljike dobiva se ona kao nuzgredni proizvod.

Natrijski karbonat ledi se kod obične temperature u velike prozirne monoklinske prizme: $Na_2CO_3 \cdot 10aq$., koje se na zraku rastroše (na $Na_2CO_3 \cdot aq$.). Kod 60° C topi se ona u svojoj lečanoj vodi. Najlakše se topi u vodi kod 38° C (to je prelazna tačka od $Na_2CO_3 \cdot 10aq$ na $Na_2CO_3 \cdot aq$.). Kod 100° C izgubit će svu lečanu vodu, a kod 818° C se tali i prelazi u tekućinu. Vodena rastopina natrijskoga karbonata reagira bazično ($CO_3'' + H_2O = HCO_3' + OH'$), poradi hidrolize (vidi str. 104.).

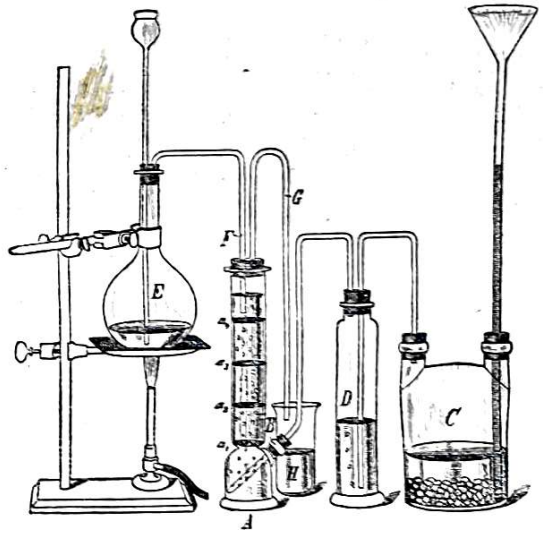
Soda se u kemijskoj industriji i u različitim obrtima troši u golemoj množini. Treba je za pranje i za bijeljenje, u medicini i analitičkoj kemiji. Vanrednom razvitku te industrije zahvaljujemo jeftin sapun i jeftino staklo, dakle čistoću i svijetlost.

Austro-Ugarska s Bosnom proizvode na godinu oko 1 milijun q sode.

Natrijski hidrokarbonat ili natrijski bikarbonat, $NaHCO_3$ dobiva se kod Solvayeva postupka, a može se dobiti i tako, da se u vodenu rastopinu sode uvodi CO_2:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2\,NaHCO_3.$$

Postanak $NaHCO_3$ po Solvayu predočuje nam ovaj pokus: Iz mramora sa HCl (u C) razvijeni CO_2 opere se (u D) (Sl. 69.) i uvodi se (kod B) u tornjić (A), koji je napunjen zasićenom rastopinom $NaCl$. U njemu su četiri rešetke u raznoj visini (a_1—a_4). Amonijak (razvijen u E iz amonijačne vode), uvodi se kod F u tornjić. Nakon 1 sata sliježu se na rešetkama bijele mase teško topivoga bikarbonata. Miješa li se za punjenje tornjića 250 cm^3 rastopine soli sa 100 cm^3 koncentrirane amonijačne vode, izlučit će se $NaHCO_3$ nešto prije.



Sl. 69.

Natrijski hidrokarbonat ledi se u sitne monoklinske lece; u vodi se topi teže od normalnoga karbonata (kod 20° C topi se u 100 dijelova vode 10 dijelova bikarbonata). Vodena rastopina blago je lužnata okusa, preokreće boju lakmusa na modro; na fenolftalein ona ne reagira. Grije li se rastopina, ispušta CO_2, a od hidrokarbonata nastaje karbonat.

Natrijski se hidrokarbonat upotrebljava u medicini (probavni prašci, Seidlitz prašci) i kod proizvodnje pića, koja šume.

Natrijski silikati.

Sodu možemo staliti s kremenim praškom gotovo u svakom omjeru. Prema tome postaju monosilikati ili polisilikati. Dobivene se taline

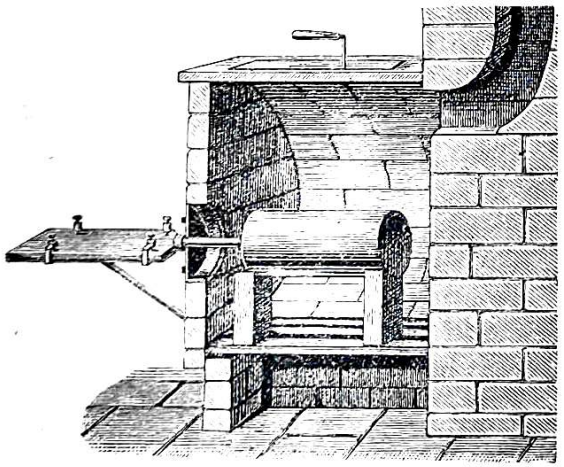
šćvrsnu, ako se ohlade, u tvar nalik staklu, koja se (osobito kao prašak) topi u vreloj vodi, ako kod proizvodnje nije uzeto previše kremenoga praška. Za proizvođenje takozvanoga topivog stakla tali se smjesa od 45 dijelova pijeska, 23 dijela Na_2CO_3 i 3 dijela ugljena. Taj silikat sastoji u glavnom od $Na_2Si_4O_9$. S vrućom vodom daje gustu rastopinu, koja služi za impregniranje predmeta, koji se lako upale, zatim u slikarstvu, u industriji sapuna i umjetnoga kamenja.

Reakcije na natrij i njegove spojeve. Natrij i njegovi spojevi najlakše se prepoznaju po plamenoj reakciji. Uvodimo li na uški žice od platine koji spoj natrija u plamen, obojit će se plamen intenzivno žuto. Svijetlost je monokromatična, jer se spektar natrija sastoji samo od jedne intenzivno žute crte. S kalijskim piroantimonijatom daju koncentrirane rastopine natrijskih soli teško topiv talog od natrijskoga piroantimonijata.

Kalij, K = 39·1.

Samoga kalija nema u prirodi, ali su njegovi spojevi vrlo rašireni. Kalijski je silikat bitna sastavina mnogih ruda. Kad se ove rude ili od njih sastavljeno kamenje rastroši, prelazi kalij kao kalijski karbonat u tlo, a iz njega u biljke i životinje.

Kalijski klorid nalazi se u prirodi kao ruda silvin, a imade mnogo ruda, u kojima je kalijski klorid ili sulfat pomiješan s kalcijskim i magnezijskim kloridom ili sulfatom. Te se rude zovu po nalazištu zajedničkim imenom Stassfurtske smet-soli.



Sl. 70.

Kalijski nitrat nalazi se u indijskoj salitri.

Kao sastavni dio ruda kalij je poznat tek od nedavna tako, da je pepeo kopnenih biljaka bio dugo vrijeme jedino vrelo za kalij i njegove spojeve.

Kalij se može proizvoditi elektrolizom staljenoga kalijskog hidroksida (Davy 1808.) *ili kalijskoga klorida*, nu dobiva se i tako, da se u koncentriranu rastopinu kalijskoga karbonata miješa ugljeni prah, smjesa suši i žari u gvozdenim retortama (Sl. 70.):

$$K_2CO_3 + 2\,C = 2\,K + 3\,CO.$$

Pare kalija zgusnu se u predlošci. Kod toga načina pripreme može uz kalij nastati eksplozivni karbonilni kalij *(COK)*.

Pokusi: 1. Režemo li kalij ispod petroleja, pokazuje sjajnu kovinsku površinu. izdignemo li ga na uzduh i osušimo bugačicom, brzo će izgubiti sjaj. — 2. Kalij se može taliti pod petrolejem. — 3. Komadić kalija bacimo u vodu. On pliva, zapjeni se, tali se; vodik, koji nastaje rastvorbom vode, zapali se, a napokon i kalij, pa se pojavi ljubičast plamen. U vodi je *KOH*, stoga ona pokazuje bazičnu reakciju.

Kalij je kovina bijela kao srebro, jaka kovinska sjaja, kod obične temperature je mekan kao vosak. Tali se već kod 62·5°C, a kipi kod 720°C. Pare su zelene (Sp. tež. = 0·87). Na vlažnom zraku gubi brzo sjaj, jer prelazi u *KOH*; ugrije li se uz pristup uzduha, upalit će se i sagorjeti na K_2O, kalijski oksid.

Kalij se čuva ili u zataljenim posudama ili u petroleju. Kalij djeluje poradi svoga velikog afiniteta naprama kisiku kao snažno reduktivno sredstvo, pa se zato i upotrebljava. Na mjesto njega mnogo se upotrebljava (poradi manje atomne težine) jeftiniji natrij.

Spojevi kalija s kisikom i sumporom.

Kalijski hidroksid, *KOH*. Djelovanjem kalija na vodu nastaje kalijski hidroksid: $K + HOH = KOH + H$. Taj je način dobivanja skup, pa se stoga *KOH* obično proizvodi iz K_2CO_3. U kipuću rastopinu K_2CO_3 u vodi ulijeva se dotle vapnenoga mlijeka, dok procijeđena tekućina s kiselinom više ne šumi; to je znak, da se sav karbonat pretvorio u hidroksid:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,\boldsymbol{KOH} + CaCO_3.$$

Netopivi $CaCO_3$ brzo se slegne, a bistra se rastopina kalijskoga hidroksida odlije od taloga. Ona se ispari do suhoga u srebrnim zdjelama, stali se i ulije u kalupe ili razbije nakon ohlađenja u komade. Treba li prirediti kemijski čisti *KOH*, rastopit će se taj sirovi *KOH* u alkoholu.

Kalijski hidroksid krta je bijela zrakasta kristalična tvar, koja se na crvenom usijanju tali, a malo zatim hlapi, a da se ne raspada na oksid i vodu. Kalijski hidroksid vrlo je jedak, rastvara mnoge organske tvari, pa izjeda kožu. Na vlažnom uzduhu privlači naglo vlagu i ugljični dioksid i razmoči se (higroskopan je). Vodena rastopina kalijskoga hidroksida zove se kalijska lužina, lug ili lukšija, ona reagira jako alkalično, veoma je lužnata ukusa, izlučuje ostale baze iz kovinskih soli. *KOH* najjača je osnova. Ona rastvara mnoge organske tvari; koža od nje postaje skliska, jer rastapa epidermu, a onda je izjeda.

Kalijski hidroksid upotrebljava se u kirurgiji, njegove rastopine služe (lužna esencija) za pranje, za proizvođenje sapuna i u analitičkoj kemiji.

Kalijski hidrosulfid, *KSH*. Vodenu rastopinu toga spoja dobit ćemo, ako uvodimo sumporni vodik u rastopinu kalijskoga hidroksida:

$$KOH + H_2S = \boldsymbol{KSH} + H_2O.$$

Rastopina ostaje lužnate reakcije; KSH je sulfobaza. U medicinske svrhe služi tako zvana jetrača (Hepar sulfuris). To je žućkasto zelena, a katkada i smeđa tvar, koja se dobiva taljenjem kalijskoga karbonata sa sumporom. Ona sastoji u glavnom od K_2S_5 (kalijskoga pentasulfida).

Soli kalija.

Kalijski klorid, KCl nalazi se u prirodi sam kao ruda silvin, a s magnezijskim kloridom kao karnalit. Sličan je kuhinjskoj soli, ledi se u kockama, slana je ukusa, od kuhinjske se soli razlikuje tim, da se u vodi lako topi. Služi za dobivanje kalija, kalijskoga nitrata, kabonata i t. d., i kao umjetno mineralno gnojivo.

Kalijski bromid, KBr dobiva se miješanjem kalijske lužine s bromom. Nastaju KBr i $KBrO_3$. Kalijski bromat reducira se pomoću ugljena na KBr. KBr ledi se u kockama, u vodi se topi lako. Služi u medicini, fotografiji i analitičkoj kemiji.

Kalijski jodid, KJ ili jodkalij može se proizvesti tako, kano i bromid ili pomoću željeznoga jodida.

Dodaje li se željeznoj pilovini uz neprestano miješanje s vodom polagano joda, postat će zelena rastopina feroferijodida Fe_3J_8. Kipućoj rastopini Fe_3J_8 dodaje se kalijskoga karbonata:

$$Fe_3J_8 + 4\,K_2CO_3 = 8\,\boldsymbol{KJ} + Fe_3O_4 + 4\,CO_2.$$

Jodkalij se ledi u kockama kao KBr i KCl, u vodi se topi veoma lako, na suncu i uzduhu požuti, zbog izlučivanja joda. Upotrebljava se u medicini, fotografiji i analitičkoj kemiji.

Kalijski fluorid, KF pokazuje svojstvo, da se željno slaže s fluorovodičnom kiselinom u $KF{\cdot}HF$. To svojstvo nedostaje bromidu, jodidu i kloridu.

Kalijski hipoklorit, $KOCl$. Rastopina toga spoja pomiješana s rastopinom kalijskoga klorida dobiva se uvođenjem klora u rastopinu kalijskoga hidroksida:

$$2\,KOH + Cl_2 = \boldsymbol{KOCl} + KCl + H_2O,$$

ili miješanjem klornoga vapna s K_2CO_3. Zove se „Eau de Javelle“ i služi za vađenje mrlja.

Kalijski klorat, $KClO_3$. Uvodi li se klor u koncentriranu vruću rastopinu KOH sve dotle, dok ga tekućina prima, postat će kalijski klorat (uz kalijski klorid):

$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = \boldsymbol{KClO_3} + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Budući da se kalijski klorat u hladnoj vodi teško topi, izledit će se, ako se rastopina ohladi. Klor, koji je potreban za tvorbu hipoklorita i klorata, razvija se sada elektrolizom u istoj tekućini, u kojoj će on djelovati na kalijski hidroksid.

Naveliko se stoga dobiva kalijski hipoklorit i klorat elektrolizom vodene rastopine KCl.

$KCl = K' + Cl'$; $K + H_2O = KOH + H$. Da li će se djelovanjem KOH na Cl dobiti hipoklorit ili klorat, ovisi o koncentraciji i temperaturi rastopine.

Budući da napokon sav KCl prelazi u $KClO_3$, a usto se pojavljuje samo vodik, može se taj proces predočiti jednadžbom:

$$KCl + 3\,H_2O = KClO_3 + 3\,H_2.$$

Ta je pretvorba moguća samo dovođenjem slobodne energije u obliku električne struje. U novije se doba pravi namjesto $KClO_3$ radije $NaClO_3$, koji se u vodi lakše topi.

$KClO_3$ ledi se u listiće posebna nešto slana ukusa. U hladnoj se vodi topi teže nego u vreloj. Kod 334° C se tali, a kod 355° C već se raspada uz razvijanje kisika:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Žari li se jače, raspast će se i perklorat: $KClO_4 = KCl + 2\,O_2$.

Manganova rudača, željezni i bakarni oksid djeluju kao katalizatori, pa se rastvorba vrši već oko 260° C, t. j. ispod tališta klorata.

S lako upaljivim tvarima daje $KClO_3$ eksplozivne smjese, sa solnom kiselinom razvija klor po općenoj jednadžbi:

$$2\,HCl + O = Cl_2 + H_2O.$$

Pokusi: 1. $KClO_3$ tali se sam u kušalici. Razvija kisik. — 2. $KClO_3$ i šećer miješaju se na papiru oprezno. Kapljicom sumporne kiseline možemo smjesu zapaliti. — 3. Malene količine $KClO_3$ miješaju se s nešto sumpora u tarionici. Smjesa pucketa, gdje se nanj pritisne. — 4. Kalijski klorat + koncentrirana solna kiselina razvija Cl.

Kalijski klorat upotrebljavaju u medicini, za proizvođenje kisika, kod tvoridbe žigica, za sastavljanje eksplozivnih smjesa i općenito kao oksidaciono sredstvo. Veće množine kalijskoga klorata djeluju otrovno.

Kalijski sulfat, K_2SO_4 nalazi se s magnezijskim sulfatom i kloridom u rudi kainit: $K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6\,H_2O$. Dobiva se umjetnim putem iz silvina (KCl) sa sumpornom kiselinom, a služi za proizvođenje pepeljike po Leblancu.

Kalijski hidrosulfat, $KHSO_4$ ili kiseli kalijski sulfat dobiva se kano i kalijski sulfat prelijevanjem KCl s koncentriranom H_2SO_4:

$$KCl + H_2SO_4 = \boldsymbol{KHSO_4} + HCl.$$

Tali se već kod 200° C prelazeći u kalijski pirosulfat, a kod 600° C rastvori se na normalni sulfat i sumporni trioksid: $K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$. Poradi toga se upotrebljava u analitičkoj kemiji.

Kalijski nitrat, KNO_3 bio je do nedavna uz pepeljiku najvažniji spoj kalija, jer se s njim pravi barut. Otkada je uveden barut bez dima, gubi KNO_3 važnost.

U prirodi nastaje KNO_3 rastvorbom organskih dušičnih tvari, ako uz njih imade spojeva kalija, koji postaju trošenjem silikata. Budući da se uvjeti tvorbe (gnoj i pepeo) i kod najprimitivnijih naroda nakupe oko stanova, to se naskoro morala opaziti tvorba salitre.

Umjetno se tim uvjetima udovoljuje u t. zv. plantažama salitre, gdje su se razni životinjski otpaci miješali s drvnim pepelom ili vapnom i granjem u kupove, koji su se često

premetali i polijevali mokraćom iz staja ili gnojnicom. Nakon 2—3 godine isprale su se hrpe vodom, a tvoreni i rastopljeni nitrati (*Ca*, *Mg*) pretvorili su se pomoću K_2CO_3 u KNO_3.

Sada se proizvodi kalijski nitrat konvertiranjem čilenske salitre sa silvinom:

$$NaNO_3 + KCl = \boldsymbol{KNO_3} + NaCl.$$

Vruće se zasićene rastopine obadviju soli izmiješaju. *NaCl* se izluči, jer se između ta četiri spoja najteže topi.

Pokusi: 1. KNO_3 tali se u tikvici, pa se onda u tikvicu bace komadići sumpora. (Otkriće kisika po Scheele-u.) — 2. U 100 cm^3 kipuće vode rastopi se 35 *g* $NaNO_3$, a zatim 30 *g* *KCl* i nastavi kuhanje. Iza nekoliko minuta ispada *NaCl*.

Kalijski nitrat ledi se u velike uzduž isprutane prizme bez boje, koje su nagrka ukusa i hlade usta. Salitra se u hladnoj vodi (21 u 100) topi mnogo teže, nego u vrućoj (247 u 100). Kod 340° C se tali, a na višoj temperaturi ispušta kisik i prelazi u nitrit (osobito lako u prisutnosti kovina).

Salitra služi kao oksidaciono sredstvo u pirotehnici, za barut, ali i za konzerviranje mesa i kao lijek.

***Barut ili puščani prah** je komprimirana smjesa salitre sa sumporom i ugljenom.*

Smjese od salitre s upaljivim tvarima upotrijebile su se ponajprije u svrhe paljenja (grčka vatra). Kinezi bili su prvi, koji su te smjese upotrebljavali u oružju za pucanje. U 13. stoljeću upotrijebili su Arapi takovo oružje u ratovima sa Španjolcima. Topovi su se upotrebljavali prvi puta u bici kod Crécya god. 1346.

Kasnije tek nastala je kulturno tehnička upotreba baruta za lomljenje.

Omjer, u kojem su pojedine sastavine baruta izmiješane, nešto je različit, prema tome, dali se barut upotrebljava u vojničke ili lovačke svrhe ili za rušenje (lomljenje), ali se kreće oko ovih granica: *75% salitre, 9—12% sumpora i 13—15% ugljena.*

Ugljen za pripremu baruta mora biti lako upaljiv, a sumpor i salitra posve čisti. Te se tvari ponajprije same zase satru u najfiniji prašak, onda se vlažno izmiješaju, u hidrauličnim se tiskalima smjesa stisne (inače prepolagano sagori) i onda u zrnca zdrobi. Zrnca su razne veličine prema tome, da li barut ima brzo izgorjeti (barut za lomljenje), ili polagano (barut za topove: $d = 5—10$ *mm* i više).

Brzina, kojom barut izgori, zove se brizanca. Projektili lete poradi veće brizance u spruženijoj razantnoj krivulji i dalje, te imaju veću probojnu snagu nego li onda, kada lete malom brzinom.

Pokusi: 1. 7·5 *g* salitre miješa se na glatkom papiru sa 1·2 *g* sumpornoga praška i 1·5 *g* praška drvenoga ugljena. 2 *g* ove smjese siplju se na željezni lim i zapale usijanom (bar 300° C) šipkom. — 2. 2 *g* baruta na isti se način zapale. — 3. U vojničku praznu patronu uvlači se vrpca za palenje; onda se u nju metne 2 *g* baruta i začepi čepom od bugačice. Patrona se učvrsti na stativu, da stoji okomito, a onda se vrpca zapali[1]).

Djelovanje baruta osniva se na tome, da se njegovim spaljivanjem iz malenoga volumena praha (krutine) razvija velika množina plina, koji radi

[1]) *Pokusi s barutom moraju se izvoditi oprezno!*

visoke temperature izgaranja (1600—1800° C) i malenoga prostora, u kojem se nalazi, stoji pod velikim pritiskom.

Tok kemijskih procesa prilikom izgaranja baruta uistinu je kompliciran, ali se u glavnom može prikazati ovom jednadžbom:

$$\begin{array}{rcl} 2\,KNO_3 + S + 2\,C & = & K_2SO_4 + N_2 + 2\,CO, \\ 202 + 32 + 24 & & \underbrace{186}_{\text{u dimu}} + \underbrace{28 + 44}_{\text{plin.}} \end{array}$$

ali se tvore i drugi proizvodi.

258 *g* smjese, koja zaprema prostor od kojih 150 cm^3, daje kod 0° C i 760 *mm* prit. 67.200 cm^3 plina. Kod obične temperature bili bi ti plinovi u prostoru od 150 cm^3 već pod pritiskom od kojih 450 atm. Taj se pritisak znatno povećava tim, što se plinovi zbog topline reakcije ugriju preko crvenoga usijanja. Onih 258 *g* baruta naime razvija kod izgaranja preko 160.000 kal. (Abel i Nobel našli su pritisak od 6400 atmosfera i temperaturu od 2200° C.)

Našlo se još, da 1 *kg* baruta, koji se nalazi u prostoru od 1 dm^3, izgaranjem u 0·01" proizvodi radnju od 200.000 *mkg*.

Iz toga se vidi, da kemijska energija baruta može izvršiti znamenite mehaničke radnje. Slične se mehaničke radnje vrše pomoću eksplozije nekojih kapljevina (benzin ili sirovo kameno ulje) i plinova u t. zv. eksplozionim motorima.

Kalijski karbonat, K_2CO_3 ili pepeljika (potaša) postaje u prirodi trošenjem ruda i kamenja, u kojima se kalij izvorno nalazi kao silikat. Palenjem birse dobiva se smjesa od K_2CO_3 i *C*, a iz nje se ispiranjem, precjeđivanjem i isparivanjem odvoji kemijski čisti K_2CO_3.

Dok se potaša naveliko do početka 19. vijeka proizvodila jedino iscrpljivanjem pepela kopnenih biljaka, osobito pepela drva, a kasnije i iz melase[1]) i birse[2]), proizvodi se K_2CO_3 sada iz KCl pomoću metoda, koji je jednak metodu za dobivanje sode po Leblancu.

U pepelu kopnenih biljaka imade osim kalijskoga karbonata još i drugih topivih soli (sulfata, klorida, fosfata, kalija i natrija), zatim mnogo netopivih spojeva (*Ca* i *Mg* karbonata, sulfata, fosfata i silikata). Stoga se sirova potaša mora frakcioniranom kristalizacijom čistiti.

U Stassfurtu prave kalijski karbonat iz KCl pomoću $MgCO_3 \cdot 3H_2O$.

Kalijski karbonat je bijela mrvasta veoma higroskopna tvar, koja se na zraku sasvim razmoči, a rastapa se u jednakoj količini vode. Rastopina je bazične reakcije (poradi hidrolize) i izjeda kožu. U crvenoj se žari tali, a u bijeloj žari hlapi. Kupovna potaša grudasta je i rupičava, siva ili smeđa higroskopna tvar u kojoj ima 60—70% K_2CO_3. Potaša se upotrebljava za proizvođenje KOH i KNO_3, za proizvođenje stakla i sapuna i mnogih drugih *K* spojeva, u medicini i analitičkoj kemiji.

Reakcije na kalij i njegove spojeve. Topive soli kalija, pomiješane s platinklorovodičnom kiselinom, daju žut kristaličan talog od

[1]) Tamna tekućina, što zaostaje iza kristalizacije blitvena šećera.

[2]) Sol vinske kiseline, što se odluči kod vrenja mošta.

kalijskoga platinklorida, K_2PtCl_6. Sa vinskom kiselinom daju topivi spojevi kalija bijel prozračan kristalni talog (od kalijskoga hidrotartrata). Alkohol pospješuje u oba slučaja taloženje.

Kalij i svi njegovi spojevi bojadišu plamen ljubičasto; kroz modro staklo čini se, da je plamen crven. (U spektru ističe se jedna crvena i jedna ljubičasta crta.)

Rubidij[1], $Rb = 85{\cdot}45$ i **cezij**[2], $Cs = 132{\cdot}81$ veoma su rasprostrti elementi, ali se nalaze uvijek samo u vrlo malim količinama. Lepidolit na pr. sadrži često nešto rubidija, a veoma rijetka ruda „Poluks" sadrži cezija. Sasvim se općeno pojave ti elementi zajedno s kalijem.

Bunzen i Kirchhoff otkrili su oba elementa pomoću spektralne analize (1860.), a pomoću nje pronašli su i metode, po kojima se oni odvoje od drugih elemenata. U tu svrhu prave se ponajprije kloridi, koji se izlužuju s alkoholom. $NaCl$ i KCl zaostaju gotovo posvema, $RbCl$ i $CsCl$ se tope. S platinklorovodičnom kiselinom dobivaju se K_2PtCl_6, Rb_2PtCl_6 i Cs_2PtCl_6 kao žuti talozi. Oni su u vodi različito topivi, pa se mogu frakcioniranim iskuhavanjem rastaviti.

Iz klorida dobivaju se same kovine, ako se njihovi hidroksidi u vakuumu žare s pilovinom od kalcija u željeznoj cijevi.

Pregled grupe alkalnih kovina.

Litij, natrij i kalij zovu se zajedno s rijetkim elementima rubidijem i cezijem **alkalne kovine**, jer se njihovi hidroksidi odavna zovu alkalija.

Te su kovine jednovalentne. Veoma se rado spoje s kisikom, stoga se na zraku brzo oksidiraju i rastvaraju vodu već kod obične temperature uz razvijanje znatnih množina topline. Njihovi se hidroksidi tope u vodi veoma lako, reagiraju jako bazično, a najjače su baze (osnove).

Uz taj sklad nekih svojstava mijenjaju se fizikalna svojstva veličinom atomne težine.

Ime elementa	At. težina	Talište	Spec. težina	At. vol.
Li	6·94	180 °	0·59	11·8
Na	23	↑ 97·6°	0·97	23·7
K	39·10	62·5°	0·865	45·3
Rb	↓ 85·45	38·5°	↓ 1·52	56·7
Cs	132·81	26—27 °	1·85	71·9

[1]) *Rubidus* = tamnocrven.

[2]) *Caesius* = modar, po najvažnijim crtama spektra.

K, *Rb* i *Cs* pokazuju međusobno mnogo analogije, a razlikuju se od *Li* i *Na*. *Na* se od grupe *K*, *Rb* i *Cs* razlikuje većom topivosti svojih soli; natrijski platinklorid i tartrat tope se u vodi.

Li pokazuje u nekim svojstvima analogije s magnezijem (iz II. skupine).

Takove razlike između prvih članova prirodnih grupa i ostalih nalazimo i u drugim grupama.

Alkalimetrija i acidimetrija.

(Normalne rastopine.)

Množina lužine (a i kiseline), što je u nekoj tekućini, može se odrediti volumetrijskom analizom (titrimetrijom), koja se osniva na neutralizaciji osnove s kiselinom (alkalimetrija i acidimetrija).

Kalijski hidroksid na pr. daje sa solnom kiselinom kalijski klorid po ovoj jednadžbi:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O \text{ ili}$$
$$56\,g + 36{\cdot}5\,g = 74{\cdot}5\,g + 18\,g, \text{ t. j.}$$

za neutralizaciju od 56 *g* *KOH* treba 36·5 *g* *HCl*. Nalaze li se te množine *KOH* i *HCl* svaka zase u 1.000 cm^3 (1 *l*) vodene rastopine, to će 1.000 cm^3 rastopine lužine neutralizirati 1.000 cm^3 solne kiseline ili 1 cm^3 (0·056 *g* *KOH*) lužine neutralizirat će 1 cm^3, (0·0365 *g* *HCl*) solne kiseline.

Rastopina solne kiseline, koja u 1000 cm^3 sadrži 36·5 *g* = 1 „mol" (molekularnu težinu u gramima) klornoga vodika, zove se normalna solna kiselina. Njoj odgovara normalna kalijska lužina.

Neutraliziramo li *KOH* sa H_2SO_4, to ćemo po jednadžbi:

$$2\,KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,H_2O$$

za 2.56 *g* *KOH* trebati 98 *g* H_2SO_4 ili za 56 *g* *KOH* 49 *g* H_2SO_4.

Normalna sumporna kiselina sadržat će množinu H_2SO_4, koja odgovara jednom gramu vodika, t. j. *ekvivalentnu težinu u gramima* ili *gramekvivalenat u 1 l rastopine.*

Normalne kiseline i normalne osnove jesu vodene rastopine, koje sadrže 1 gramekvivalenat kiseline ili osnove u 1000 cm^3 rastopine.

Prema teoriji iona sastave se prilikom neutralizacije kiseline s osnovom ioni vodika kiseline s hidroksilnim ionima baze u nedisocijirane molekule vode. Stoga možemo sasvim općenito zabilježiti kemijski proces neutralizacije kiseline s osnovom ovako:

$$H' + OH' = H_2O.$$

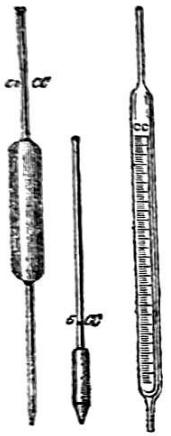
Neutralizaicja može se dakle postignuti samo onda, ako je za 1 *g* iona vodika na raspolaganje 17 *g* iona *OH*. Takove su množine kiseline i baze međusobno ekvivalentne.

Stoga zovemo normalnom rastopinom kiseline onu rastopinu, koja u 1 l sadrži 1 g vodika kiseline, a normalnom rastopinom baze onu rastopinu, koja u 1 litri sadrži 17 g hidroksila baze.

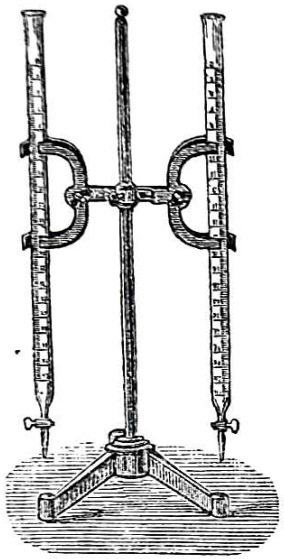
*

Proces neutralizacije vrši se[1]) bez ikakvoga izvanjega znaka. Stoga se dodaje tekućini, veoma mala količina t. zv. indikatora, da se može opaziti čas, kada je izvršena neutralizacija.

Indikatori su tvari, koji promjenom boje navijeste (kazuju), da je koja kemijska reakcija dovršena.



Sl. 71.



Sl. 72.

Zgodni su indikatori lakmus (lužinom modar, kiselinom crven), fenolftalein (lužinom crven, kiselinom bez boje), metiloranže (lužinom žut, kiselinom ružičast), alizarin i dr.

Pokus: Odmjerimo pomoću pipete (Sl. 71.) 10 cm^3 normalne lužine i dodajemo 2—3 kapi fenolftaleina[2]). Tekućina je intenzivno crvena. Pustimo u tu tekućinu kap po kap normalne kiseline iz birete (Sl. 72.). Boja se ne promijeni, dok nije iskapalo 10 cm^3 normalne kiseline. Sa zadnjom kapljicom 10. cm^3 tek nestaje crvene boje. S kapljicom normalne lužine ona se opet vraća.

Izlazište za pripremu normalnih tekućina obično je kruta oksalna kiselina, $H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$. Ona sadrži 2 zamjenljiva atoma vodika u molekulu. Molekularna težina oksalne kiseline je 126. Za 1 g vodika u litri treba rastopiti 63 g (gramekvivalenat) oksalne kiseline.

Pomoću normalne oksalne kiseline proizvodimo normalnu otopinu KOH i dr.

Normalna se kalijska lužina priređuje ovako: Od kalijske lužine, koje god koncentracije odmjerimo pomoću pipete $v = 20\,cm^3$, dodajemo lakmusa i pripustimo iz birete kap po kap normalne oksalne kiseline, sve dok se modra boja lakmusa ne okrene na ljubičasto, na pr. nakon potroška od $n = 25\ cm^3$ normalne kiseline.

Razrijedimo li dakle 20 cm^3 lužine vodom na 25 cm^3, tada će 1 cm^3 normalne kiseline neutralizirati 1 cm^3 lužine, t. j. tada bi lužina bila normalna. Iz razmjera $v : n = x : 1000$ doznajemo, koliko cm^3 one lužine treba razrijediti na 1 l rastopine, da dobijemo 1 l normalne lužine. U nazočnom slučaju bilo bi potrebno: $2 : 25 = x : 1000$; $x = 800\ cm^3$ lužine i 200 cm^3 vode.

Slično se postupa, ako treba odrediti % sadržaj KOH u kojoj lužini. Odmjerenoj se množini rečene kalijske lužine dodaje nekoliko kapi indikatora, a onda iz birete kap po kap normalne kiseline, sve dok indikator ne promijeni boje. Broj potrošenih cm^3 kiseline pomnožen sa 0·056 (vrijednost ili titre jednoga cm^3) daje grame KOH u uzetoj količini lužine.

Analogno se postupa kod određivanja vrijednosti kiseline.

Teorija indikatora. Indikatori su po svom kemijskom karakteru slabe kiseline, rjeđe su slabe osnove.

[1]) U razrijeđenim rastopinama.

[2]) 1 dio u 1000 dijelova alkohola.

Promjena boje osniva se često na tome, da prelaze u soli, koje su jače disocijirane. Sami indikatori veoma su neznatno disocijirani. Kiseli se indikatori ne disocijiraju (ioniziraju) u rastopini kiseline. Dodajemo li toj kiselini osnove, spojit će se njezini OH ioni s H ionima kiseline. Ako je kiselina jaka, ostat će do završetka reakcije dosta H iona, koji zapriječe disocijaciju indikatora. Ima li u rastopini i najmanji višak baze, nastaje promjena boje, jer nastaju drukčije obojeni anioni indikatora, budući da je njegova alkalna sol jako disocijirana.

Titrira li se slaba kiselina, onda promjena boje indikatora nije momentana, a završetak reakcije je nejasan, jer je u rastopini premalo H iona kiseline, koji više ne mogu zaustaviti ionizaciju indikatora, tako da njegovi (obojeni) anioni modificiraju boju drugoga dijela indikatora, koji još nije disocijiran.

Slabu kiselinu možemo stoga oštro titrirati samo s indikatorom, koji se puno slabije disocijira od kiseline, koju titriramo, i koji tvori alkalnu sol očite disocijacije.

Za slabe kiseline zgodan je indikator fenolftalein. Njegovi su nedisocijirani molekuli bez boje, a njegovi anioni su crveni. Za slabe osnove on nije zgodan (na pr. za amonijak).

Za volumetrijsko određivanje slabih osnova mora se kao indikator uzeti boja, koja je razmjerno dosta jako kisela, da i u blizini dovršetka reakcije njezini ioni još prevladaju. Za titraciju pak mora se uzeti jaka kiselina, da i s prvom kapljicom viška dolazi toliko njezinih iona u rastopinu, da potisne ionizaciju indikatora, koji je sada, jer više nije ioniziran — druge boje.

Zgodan indikator za slabe osnove je metiloranže. Budući da on naprama ugljičnoj kiselini nije osjetljiv, mogu se s njim i karbonati direktno titrirati.

Amonij.

Amonijak, NH_3 daje s vodom tekućinu lužnate reakcije, koja je elektrolit. U toj tekućini mora biti rastopljen hidroksid NH_4OH. U njoj imade iona OH kano u rastopini KOH ili $NaOH$. Rastopine KOH i $NaOH$ jesu puno bolji vodiči struje, nego li rastopina NH_3 u vodi.

Neutralizira li se ta rastopina solnom kiselinom, dobiva se sol NH_4Cl, (salmijak) a i s drugim kiselinama nastaju soli, koje su po lečanom obliku, po topivosti i po kem. svojstvima veoma nalik solima K ili Na. Njihove vodene rastopine vode elektricitet. Isti se salmijak dobiva i onda, kad se sastaju NH_3 i HCl.

Želimo li iz salmijaka ili iz koje druge od tih soli izlučiti kovinu na pr. s kalijem, to se dobije na mjesto kovine smjesa od amonijaka i vodika.

Isto se događa kod elektrolize tih soli. Samo ako se kao katoda uzima živa, to se na njoj opažaju promjene, iz kojih zaključujemo, da je nastao amalgam. Unutar žive naime razvija se plin, usto se ona pretvori u spužvastu polukrutu tvar (pjena od sitnih mjehurića), iz koje se razvije, ako struja prestane NH_3 i H sve dotle, dok ne ostaje živa sama.

U solima amonija nema kovine. Mjesto kovine zaprema grupa, koja se sastoji od elemenata dušika i vodika i koja se vlada kao jednovalentna kovina. Držimo li na umu, da je N u svojim spojevima 3 ili 5 valentan, i da su proizvodi raspada te grupe NH_3 i H, to može njezin kemijski sastav biti jedino NH_4. Ta se grupa zove amonij.

Gornje činjenice tumače nam ove kemijske jednadžbe:

$NH_3 + H_2O = NH_4OH$; $NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$; $NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$.

Amonij sam zase nije poznat, nego samo kano *ion* NH_4.

Spojevi amonija.

Amonijski hidroksid, NH_4OH poznat je samo u vodenoj rastopini (amonijačna voda). Već kod isparivanja te rastopine raspada se na NH_3 i H_2O.

Vodena rastopina amonijaka mnogo je slabije bazična od kalijske lužine.

Budući da je bazični karakter vezan na nazočnost hidroksilnih iona, rast će bazicitet s brojem OH iona, koji se u jednakim obujmima kapljevina nalaze. U rastopini amonijaka ima prema tome tek malo OH iona. S tim stoji u savezu činjenica, da je sposobnost vođenja električne struje te tekućine malena, a budući da elektrolitično vođenje nastaje samo pomoću iona, mora tekućina, koja slabije vodi struju, sadržavati manje iona, nego li ona, koja je dobar vodič struje. *Sposobnost vođenja struje jest,* kako znademo (str. 41.) *mjera za stupanj disocijacije rastopljene tvari,* ili mjera za količinu iona.

Amonijski sulfid, $(NH_4)_2S$ **i amonijski hidrosulfid,** NH_4SH. Uvodi li se sumporni vodik u koncentrovanu vodenu rastopinu amonijaka sve dotle, dok ga više ne prima, nastat će rastopina od NH_4HS. Dodaje li se toj tekućini još jednom isto toliko amonijačne vode, koliko je uzeto prije, nastat će rastopina $(NH_4)_2S$ u vodi. Vodena rastopina tih sulfida vrlo je neugodna mirisa, s početka je bez boje, ali se bojadiše u nazočnosti uzduha brzo žuto, jer hidrolizom postaje H_2S, koji se uz utjecaj kisika uzduha raspada na S i H_2O. Sumpor se pak ne izluči, nego se u amonijskom sulfidu topi i gradi s njim polisulfide. Nakon duljega stajanja, ako zrak može do nje, rastvorit će se rastopina sasvim.

Vodena rastopina amonijskoga sulfida služi u analitičnoj kemiji za taloženje onih sulfida, koji se u kiselinama tope; tako zvani žuti amonijski sulfid služi za rastapanje onih sulfida, koji grade soli sulfokiselina.

Ako pomiješamo (kod — 20°) 2 obujma NH_3 i 1 obujam H_2S, nastat će leci od $(NH_4)_2S$, koji se već kod obične temperature raspadaju na NH_4HS i NH_3.

Ako pomiješamo kod obične temperature jednake obujme NH_3 i H_2S, ili ako uvodimo sumporni vodik u alkoholnu rastopinu amonijaka, postaju leci amonijskoga hidrosulfida, koji se već kod 50° raspadaju na NH_3 i H_2S.

Amonijski klorid, salmijak ili **nišador,** NH_4Cl nalazi se u vulkanskim krajevima kao sublimat.

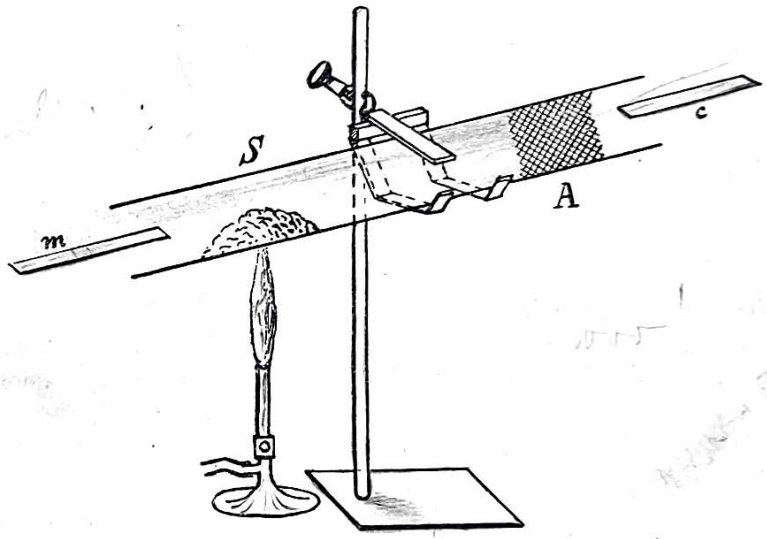
Ta je sô došla u prijašnje vrijeme u trgovinu iz Egipta, gdje je dobivena sublimacijom one čađe, što postaje sagorijevanjem devinih izmetnina (balega). Sada se NH_4Cl proizvodi iz amonijačne vode plinarâ tako, da se iz nje istjera amonijak, koji se uvodi u solnu kiselinu. Iz raztopine dobivaju se nakon isparivanja kristalinične mase salmijaka, koje se čiste ili sublimacijom ili ponovnom kristalizacijom.

Sublimacijom smjese amonijskoga sulfata ili kuhinjske soli (u zatvorenim željeznim loncima) dobiva se također salmijak:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2\,NaCl = 2\,NH_4Cl + Na_2SO_4.$$

Salmijak je ili prozirna, zrakasta, žilava krutina ili kristaliničan prašak, koji se u vodi veoma lako topi. Ugrije li se, to će ispariti, a da se ne tali; pare se već kod 350° raspadaju na NH_3 i HCl (Disocijacija).

Disocijaciju salmijaka predočuje ovaj pokus (Sl. 73). U staklenu cijev stavimo kod A čep od azbesta, a kod S nešto salmijaka, pa onda ugrijemo ono mjesto, gdje je salmijak.



Sl. 73.

On se disocijira na NH_3 i HCl, a budući da kroz čep poradi veće brzine difundira više NH_3 nego li HCl, pomodrit će crvena lakmusova hartija kod c, dok će modra hartija kod m pocrveniti, jer je u ovom dijelu cijevi zaostalo više HCl.

Salmijak se upotrebljava za lijek, u analit. kemiji, u bojadisarstvu, za lemljenje kovina (jer pretvara kovinske okside u hlapive kloride), za kalajisanje bakrenih predmeta, za hladeće smjese itd.

Amonijski bromid i **jodid** upotrebljavaju se u fotografiji.

Amonijski fluorid, NH_4F služi za rastvorbu silikata.

Amonijski sulfat, $(NH_4)_2SO_4$, nalazi se u prirodi u vulkanskim krajevima. Proizvodi se naveliko iz amonijačne vode tako, da se iz nje pomoću vapna istjera NH_3, a ovaj se uvodi u H_2SO_4, koja je u olovnim zdjelama. Čisti se ponovnom kristalizacijom, a centrifugacijom se odvoji od ocjedine. Ledi se u prozirne rombijske lece bez boje, na zraku se ne promijeni, a u vodi se lako topi. Amonijski sulfat upotrebljava se kao dušično umjetno gnojivo, za proizvođenje drugih amonijskih soli i t. d.

Amonijski nitrat, NH_4NO_3 razmoči se lako na zraku. U vodi se topi veoma lako, a pri tome se znatno snizi temperatura rastopine (Hladeće smjese). Ako se ugrije, tali se i raspada se na N_2O i H_2O (opojni plin).

Amonijski natrijski fosfat, $NH_4NaHPO_4 \cdot 4\,aq$ ili **fosforna sô** dobiva se miješanjem rastopine natrijskoga i amonijskog fosfata. Ledi se u prozirne monoklinske lece bez boje, koji se kod zagrijavanja lako tale, ispuštaju vodu i amonijak, te prelaze u staklastu tvar — natrijski metafosfat, $NaPO_3$. U njemu se tope kovinski oksidi, a neki od nastalih fosfata karakteristične su boje. Stoga ima fosforna sô u analitičnoj kemiji istu porabu kao i borač.

Amonijski karbonati. Normalni amonijski karbonat $(NH_4)_2CO_3$ veoma je nestalan spoj. On se dobiva uvođenjem amonijaka u rastopinu kupovnoga amonijskog karbonata. Zaudara jako po amonijaku i prelazi na uzduhu u amonijski hidrokarbonat, NH_4HCO_3.

Od normalnoga amonijskog karbonata postaje gubitkom vode amonijski karbaminat, $NH_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2$:

$$(NH_4)_2CO_3 - H_2O = NH_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2.$$

Smjesa tih dvaju spojeva zove se u trgovini amonijski seskvikarbonat ili naprosto amonijski karbonat.

Prije se amonijski karbonat proizvodio suhom destilacijom raznih dušičnih organskih tvari (rogovlje, papci, koža i t. d.) i zvao se „jelenja sô“ (Sal cornu cervi). Sada se proizvodi sublimacijom smjese amonijskoga sulfata i krede:

$$2\,(NH_4)_2SO_4 + 2\,CaCO_3 = (NH_4HCO_3 + NH_4 \cdot NH_2CO_2) + NH_3 + H_2O + 2\,CaSO_4.$$

Amonijski karbonat je tvrda prozračna vlaknata krutina bez boje, koja se na zraku polako rastvara ispuštajući NH_3 i CO_2 (iz karbaminata). Kod 60° se raspline. U zataljenoj cijevi prelazi kod 130° u karbamid ili mokraćinu, $CO(NH_2)_2$.

Mokraćine ima u mokraći. Kad ona gnjije, prelazi mokraćina u amonijski karbonat. Stoga se katkada u tvornicama uzima za pranje sukna umjesto amonijskoga karbonata gnjila mokraća.

Reakcije amonijskih spojeva (amonium-iona). S platinklorovodičnom kiselinom, H_2PtCl_6 talože amonijski spojevi žut kristalast talog $(NH_4)_2PtCl_6$ (platinsalmijak), koji se u alkoholu teško topi. U žari zaostaje od toga spoja samo platina. S vinskom kiselinom talože amonijski spojevi amonijski tartrat. Sa KOH, $NaOH$, $Ca(OH)_2$ i t. d., ne će nastati NH_4OH, nego će se razviti amonijak, koji se pozna po mirisu, po reakciji na lakmus, ili po tome, što će se oko šipke, koja je nakvašena solnom kiselinom, uhvatiti gust bijel dim, ako šipku držimo iznad kapljevine, koja razvija amonijak.

Svojstva rastopina.
(Teorija razrijeđenih rastopina.)

Poznata je činjenica, da je gustoća rastopine koje krutine veća od gustoće rastapala.

Pokus 1. Na pločicu od pluta učvrstimo pomoću voska ledac kalijskoga permanganata. Pločicu položimo na vodu (u staklenom valju) tako, da ledac zaroni u vodu. Naskoro se s njega spuštaju ljubičaste pruge kroz vodu.

Sve i kod te veće gustoće ne ostane rastopina krutine na miru, ako se pokrije slojem rastapala. Molekuli rastopljene krutine prelaze u naliveno rastapalo i šire se u njemu, sve dok nijesu posvuda jednako razdijeljeni.

Pokus 2. Na koncentriranu vodenu rastopinu modre galice ili kalijskoga permanganata, koja je u staklenom peharu, pustimo oprezno (niz stijenu) destilirane vode. U prvi se mah vidi oštra granica između vode i obojene rastopine, ali se ta granica naskoro gubi. Obojene čestice galice dižu se i prodiru (difundiraju), protivno utjecaju sile teže, u rastapalo u nastojanju, da se jednako raširi po njemu.

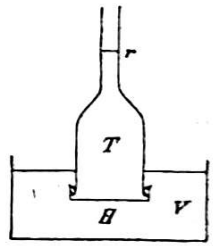
Osmotički pritisak. Te nas pojave sjećaju na to, kako se plin širi u prostoru, u koji ulazi, bez obzira na plinove, što se u tome prostoru već nalaze, sve dok u njemu nije sasvijem jednako razdijeljen.

Ako je taj prostor odasvud zatvoren, rast će u njemu pritisak.

Poznato nam je i to, da kroz porozne membrane plinovi difundiraju raznom brzinom (str. 24.).

Isto tako će se miješati (difundirati) i kapljevine uz određene uvjete, ako i jesu rastavljene propustljivom membranom.

Pokus 3. Stakleni lijevak *(T)* zavežemo životinjskom membranom *(H)*, napunimo ga do cijevi rastopinom modre galice i zaronimo ga membranom prama dolje u vodu (Sl. 74.).

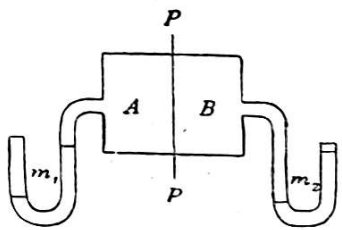


Sl. 74.

Tekućina se u cijevi *(r)* lijevka isprva uzdigne protiv pritiska atmosfere, jer voda kroz membranu brže prolazi, nego li modra galica. Nakon duljega vremena pak izjednačeno je stanje tekućina u lijevku i izvan njega.

Izmjena tvari (difuzija dviju tekućina), koje su rastavljene membranom[1]) zove se osmoza. Pritisak, koji se kod osmoze pojavljuje, zove se osmotički pritisak.

Upotrebljava li se osmoza za rastavljanje tvari, koje brzo difundiraju (kristaloidi), od takovih, koje veoma polako difundiraju ili uopće ne prolaze (koloidi), to se ona zove dializa.



Sl. 75.

Pokus 4. (Ramsay.) Dvije jednako velike posude *A* i *B* (Sl. 75.), svaka sa svojim manometrom, rastavljene su stijenom *P* od paladija. U prostor *A* pušta se vodik, a u prostor *B* pušta se dušik. Oba manometra pokazuju jednaki pritisak (1 atmosferu). Zatim se aparat (bez manometra) ugrije na 600° C. Paladij propušta u toj temperaturi vodik[2]), ali ne propušta dušik. Time prelazi vodik iz posude *A* kroz *P* u posudu *B* sve, dok njegov parcijalni pritisak na obim stranama diafragme nije jednak, to jest $^1/_2$ atmosfere. Nakon nekoga

[1]) Koja može biti propustljiva za obadvije tvari ili samo za jednu.

[2]) Vidi str. 25.

vremena snizimo temperaturu aparata na običnu i namjestimo opet manometre. Nalazimo, da je sada u posudi *A* pritisak od $^1/_2$ atmosfere, i da ona sadrži samo vodika, dok je pritisak u posudi *B* $1^1/_2$ atmosfere t. j. 1 atmosfera od dušika, a $^1/_2$ atmosfere od vodika.

Ima membrana (paladij, kaučuk i t. d.), koje neke plinove ne propuštaju nikako ili veoma sporo, dok druge plinove propuštaju lako.

Isto tako imade membrana, koje na pr. propuštaju samo rastapalo u rastopinu, a ne propuštaju rastopljenu tvar.

Membrane, koje propuštaju samo rastapalo, a ne propuštaju rastopljenu tvar, zovu se polupropustljive ili semipermeabilne membrane.

Polupropustljivih membrana imade u prirodi.

Odavna je poznato, da uvenuti dijelovi biljaka primaju vode, ako se u nju stave, a da ništa od staničnoga soka ne difundira iz neozlijeđenih stanica u vodu. Nježna protoplasmatična kožica naime, koja je priljubljena unutarnjoj strani stanične membrane (a uklapa stanični sok), za mnoge je rastopine polupropustljiva.

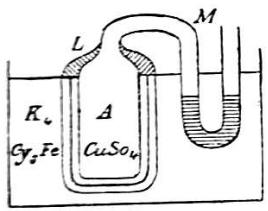
Pokusi između rastopina i biljnih stanica pokazali su, da je uz određenu koncentraciju rastopine ravnoteža između nje i staničnoga sadržaja. Velimo, da je rastopina izotonična[1]) sa staničnim sokom. Razrijedi li se rastopina, ulazit će u stanicu voda, pojača li se ona, difundirat će voda iz stanice. (Endosmoza, eksosmoza.)

De Vries odredio je tim putem, da su *rastopine u kojima imade ekvivalentnih množina krutina* (na pr. *KCl*, KNO_3 i $NaNO_3$) međusobno *izotonične*.

Prve je umjetne polupropustljive membrane proizveo Traube. One sastoje od ferocijanbakra.

Pfeffer je priredio semipermeabilne membrane ovako:

Valj (*A*) od porozne gline (diafragma) puni se 3% rastopinom modre galice (Sl. 76.) i postavi se u 3% rastopinu ferocijankalija, K_4FeCy_6. Usred stijena diafragme postat će talog od bakarnoga ferocijanida, koji stvara s početka nježnu, kasnije sve deblju kožicu[2]). Nakon 3—4 dana izdigne se diafragma, i ispere s vodom. Takve membrane su na pr. gotovo nepropustljive za razrijeđene rastopine sladora (do 6%).



Sl. 76.

Pfeffer je punio tako priređene valjke s 1, 2, 4 i 6% vodenom rastopinom šećera, zatim je zaklopio valjke nepropusno poklopcem (*L*) u koji je namjestio manometar na živu (*M*), pa je valjke uronio posvema u čistu vodu. Voda ulazi kroz membranu u valj, tim raste pritisak u valju do određene granice, dok naime taj pritisak ne sprečava dalje ulaženje vode kroz diafragmu. Pretlak u valju zove se osmotički pritisak. Povisi li se pritisak preko te granice, izlazit će iz diafragme voda. Kod tih pokusa našao je Pfeffer ove vrijednosti:

Rastopina sadrži sladora u % (*s*)	1	2	2·74	4	6	t.
Osmotički pritisak (*o*) u *mm* žive	535	1016	1513	2082	3075	13—16°C
s : *o*	535	508	554	521	513	

[1]) Jednake napetosti.

[2]) Sada se diafragme ponajprije moče u 90°C toplu 6% rastopinu želatine, koja se formalinom učvrsti, a onda se tek u toj želatini stvara talog ferocijanbakra.

Ovi nas pokusi sjećaju na Ramsayev pokus (br. 4). Pomislimo li da je vodik u posudi *A* zamijenjen vodom, dušik u posudi *B* šećerom, a paladij ferocijanbakrom, to imademo pred sobom Pfefferov pokus.

Voda prodire u posudu *B*, rastapa tamo šećer i napuni prostor s rastopinom, sve dok manometar ne pokazuje određeni viši pritisak. Šećer naprotiv ne može u posudu *A*. Pritisak vode u *A* i *B* bit će nakon nekoga vremena jednak, a višak pritiska u *B* može jedino proizvesti šećer, čiji se molekuli dakle sada u rastapalu gibljU onako, kao da taj prostor zapremaju u plinskom stanju.

Pfeffer je ponovio svoje pokuse s razrijeđenim rastopinama kalijskoga sulfata, salitre i dr.

Kod osmotičkih pokusa pronađena je činjenica, da *osmotički pritisak rastopine raste množinom rastopljene krutine*, (to jest brojem molekula u jedinici volumena).

Mjerenjem kod različite temperature opazilo se, da *osmotički pritisak raste i s temperaturom.*

Van t'Hoff upozorio je na veliku sličnost, koja vlada između tlaka plinova i osmotičkog pritiska razrijeđenih rastopina.

Za pritisak plinova poznato je, da raste proporcionalno s apsolutnom temperaturom[1]): $p \cdot v = R \cdot T$.

Tumačenje: Dok se temperatura ne mijenja, dotle je $p \cdot v = c$[2]) (vidi str. 5. II.) 1
Raste li temperatura, to raste vrijednost proizvoda po Gay-Lussacovu pravilu (str. 5.):

$$p \cdot v = c(1 + \alpha t) \text{ ili } p \cdot v = c\left(1 + \frac{1}{273} \cdot t\right) = c \cdot \frac{273 + t}{273} = \frac{c}{273} \cdot 273 + t.$$

Stavimo li $\frac{c}{273} = R$, a $273 + t = T$ to je $\boldsymbol{p \cdot v = R \cdot T}$ 2

Vrijednost *R* zove se plinska konstanta.

Avogadro je dokazao, da je *R* za sve plinove jednako velik, čim se kao podloga za računanje uzima 1 mol[1]) plina. (Vidi str. 12.)

Na pr.: 1 *mol* = 32 *g* kisika zaprema kod 0°C uz pritisak od 760 *mm* (žive) 22·4 *l* ili točnije $v = 22377\ cm^3$; $p = 1033\ g = 760\ mm$ žive dakle:

$$R = p \cdot v : T = 1033 \times 22377 : 273 = 84671\ g/cm \text{ jedinica} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{I.}$$

Van t' Hoff je dokazao, da je *plinski tlak jednak osmotičkom pritisku*, t. j. *da Avogadrovo pravilo vrijedi i za* (razrijeđene) *rastopine.*

Onako kako plin udarcima svojih molekula o stjene prostora na ove izvodi plinski pritisak, tako izvode molekuli rastopljene tvari udarom o stijene membrane osmotički pritisak.

Onako, kako se težnja plina za jednakim raširenjem u prostoru izražuje u pritisku plina, tako se ista težnja molekula rastopljene krutine izražuje svuda tamo, gdje je zapreka (polupropustljiva membrana) u osmotičkom pritisku.

Ako Avogadrovo pravilo vrijedi i za rastopine, mora za *R* izlaziti ista vrijednost kao gore, čim se račun provodi za 1 *mol* otopljene tvari.

Po Pfefferu je osmotički pritisak 1% rastopine šećera kod 6·7°C = $^2/_3$ atmosfere.

[1]) Ništica apsolutne temperature jednaka je — 273°C.

[2]) *c* = konstantni broj.

[1]) 1 *mol* = molekularna težina u gramima.

Rastopi li se 1 *g* šećera u 100 *g* vode, to zaprema otopina 100·6 cm^3. Molekularna je težina šećera 342. Jedan mol = 342 *g* zapremat će $342 \times 100{\cdot}6 = 34.405\ cm^3 = v$; $p = {}^2/_3 \times 1033 = 688{\cdot}8\ g/cm$; $T = 273 + 7 = 280^0$ C; $R = 688{\cdot}8 \times 34.405 : 270 = 84.638\ g/cm$ jedinica . . . . . II.

Ta je vrijednost (gotovo) jednaka onoj za plinsku konstantu.

Znademo, da osmotički pritisak 1% rastopine šećera (1 *g* šećera u 100·6 cm^3 rastopine) kod 0° iznosi 0·649 atmosfera.

Osmotički pritisak rastopine šećera, koja u istom volumenu sadrži 1 mol = 342 *g* šećera bio bi prema gornjemu $342 \times 0{\cdot}649$ atmosfera = 221·958 atmosfera.

Volumen rastopine šećera, u kojoj bi bio osmotički pritisak 1 atmosfera, bio bi $p \cdot v = 100{\cdot}6 \times 221{\cdot}958 = 22.330\ cm^3$. To je opet približno onaj volumen, što zaprema 1 mol plina od 0° C uz pritisak od 1 atmosfere (str. 11.).

Osmotički pritisak rastopine (koja ne vodi struju) *jednak je plinskom pritisku, koji bi izvela rastopljena krutina, da u plinskom stanju ispunjava onaj prostor, što ga zauzima u vodenoj rastopini.*

Sadrže li prema tome jednaki volumeni različitih rastopina *jednaki broj mola rastopljene krutine, vršit će uz jednaku temperaturu isti osmotički pritisak.*

To se pravilo izrazuje još i ovako: *Ekvimolarne rastopine različitih tvari vrše uz istu temperaturu jednak*[1]) *osmotički pritisak.*

Osmotički pritisak mogao bi prema tome služiti za određivanje molekularne težine.

Povišenje vrelišta. Nastojanje rastopljene tvari raširiti se u što većoj množini rastapala, opaža se i kod uspoređivanja vrelišta rastapala s vrelištem rastopine.

Pokus 5.: U peharu grijemo kojih 100 cm^3 destilirane vode i odredimo termometrom vrelište. Onda sipamo u kipuću vodu žlicu po žlicu kristaliziranoga kalcijskoga klorida. Ključanje svaki puta prestane i nastavlja se tek nakon nekoga vremena, a vrelište je svaki puta više[2]). Zaronimo li u tu vruću rastopinu klorkalcija kušalicu s vodom, kipjet će voda naskoro.

Čestice rastopljene tvari privlače molekule rastapala i djeluju tako s jedne strane protiv tvorbe para, s druge strane opet olakšaju povratak molekula iz pare u tekućinu.

Parni tlak vodenih rastopina kod 100° C još ne iznosi 760 mm; njihovo je vrelište više od vrelišta vode.

Razlika između vrelišta tekućine prije i nakon rastapanja neke krutine u njoj zove se povišenje vrelišta.

Vrelište se rastopine povisuje proporcijonalno s množinom rastopljene krutine.

Pokus 6.: Odredimo ponajprije (posebnom spravom) točno vrelište vode, a onda rastopimo u 100 *g* vode redom 11·4, 22·8 i 34·2 *g* sladora. Vrelište se tim povisuje za 0·17°, 0·35° i 0·51° C. Svaki *g* sladora povisuje vrelište za 0·0151° C. 342 *g* = 1 mol šećera povisit će vrelište za 5·2° C. Za isti broj stupanja povisit će moli različitih drugih krutina vrelište vode, ako se u njoj rastope.

[1]) Ako rastaljene krutine vode električnu struju, onda je poradi raspada elektrolita na ione osmotički pritisak veći.

[2]) Zasićena vodena rastopina kalijskoga klorida kipi tek oko 180° C.

Jednake množine rastopina u kojima su krutine rastopljene u omjeru njihovih molekularnih težina (mola) sadrže jednak broj molekula i zovu se ekvimolekularne (ekvimolarne) rastopine.

Ekvimolarne količine raznih tvari povisuju vrelište za isti broj stupanja.

Ako vodene rastopine raznih tvari pokazuju povišenje vrelišta za 5·2°, onda su u njima rastopljeni moli tih tvari[1]).

Sniženje smrzišta (ledišta). Pravila, po kojima se povisuje vrelište nalik su pravilima, po kojima se snizuje tačka smrzavanja.

Pokus 7.: U staklenom peharu dodaje se amonijskom nitratu (300 *g*) uz neprestano miješanje vode (do 200 cm^3). Temperatura pada za kojih 25° C; na pr. od +10° na −15° C, a rastopina se ipak ne smrzne. Zaroni li se u tu smjesu kušalica sa čistom vodom, bit će voda smrznuta nakon ¼ sata.

Rastopina smrznut će se kod niže temperature, nego rastapalo[2]).

Pokus: Odredimo li smrzišta šećernih rastopina, u kojima je na 100 *g* vode 11·4, 22·8 i 34·2 *g* šećera, naći ćemo −0·62°, −1·23° i −1·85° C. 342 *g* (1 mol) šećera snizili bi smrzište za 18·5° C.

Smrzišta rastopina snizuju se proporcijonalno s množinom rastopljene krutine (koncentracijom).

Ekvimolekularne množine različitih tvari snizuju smrzište za jednak broj stupanja.

Jednake množine vodenih molarnih rastopina različitih tvari pokazuju sniženje smrzišta za 18·5° C.

Osmotički pritisak, umanjivanje parnoga tlaka, povišenje vrelišta i snizivanje smrzišta razređenih rastopina ovise jedino o množini molekula u jedinici obujma rastopine, dakle o koncentraciji.

Jednaki obujmovi različitih rastopina sadrže stoga jednaki broj molekula rastopljenih krutina, čim je njihov osmotički tlak (povišenje vrelišta i sniženje smrzišta) jednak.

Pomoću tih pravila mogu se odrediti molekularne težine takovih tvari, koje se na pr. ne mogu bez rastvorbe pretvoriti u uzdušnine.

Zakoni osmotičkoga pritiska, snizavanja smrzišta i povišenja vrelišta otkriveni su istraživanjem takovih tvari, koje nijesu elektroliti.

Ekvimolekularne rastopine sladora i natrijskoga klorida ne pokazuju jednak osmotički pritisak. Onaj rastopine kuhinjske soli veći je od osmotičkoga pritiska šećera.

Za elektrolite vrijedi pravilo: *svaki ion proizvodi isti osmotički pritisak, kao i cijeli ne disocijirani molekul.*

[1]) U pretpostavi, da te rastopine ne vode struju. Elektroliti pokazuju veće povišenje, što je u svezi sa njihovom disocijacijom.

[2]) Jer je parni pritisak rastopine manji od parnoga pritiska rastapala.

2. Skupina zemnoalkalnih kovina.

Berilij, Be = 9.

Vauquelin je pronašao god. 1797. u rudi berilu neki novi oksid. Zbog oslasnoga ukusa njegovih soli nazvao je on taj elemenat „Glycinium“.

Berilij je veoma rijedak elemenat sličan magneziju, koji se u prirodi nalazi u rudi berilu. To je berilijski aluminijski silikat $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. S kromnim oksidom obojeni beril zove se smaragd.

Magnezij, Mg = 24.

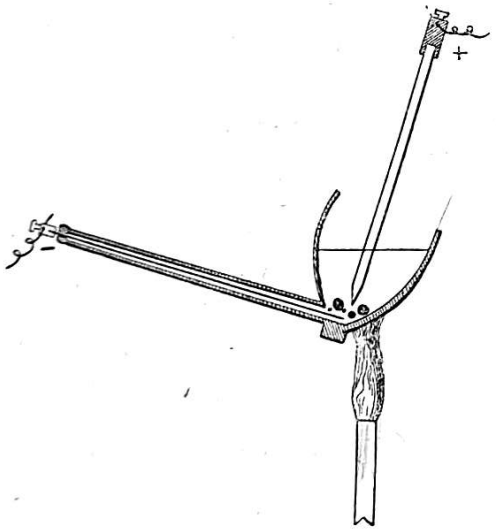
U prirodi ima magnezija samo u spojevima. Magnezit je $MgCO_3$, dolomit je $MgCa(CO_3)_2$. Stassfurtske soli, koje sadrže magnezija jesu: karnalit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6\,aq$), kainit ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3\,aq$) i kizerit ($MgSO_4 \cdot aq$).

Spojeva magnezija ima u grkim vodama, a poglavito u morskoj vodi. Osim toga ima magnezijskih silikata u milovki, serpentinu, stivi i dr.

Magnezij proizveo se isprva djelovanjem natrija na taljeni magnezijski klorid:

$$MgCl_2 + 2\,Na = \boldsymbol{Mg} + 2\,NaCl.$$

Danas se magnezij dobiva elektrolizom rastaljenoga karnalita. Da se magnezij ne zapali, provodi se kroz aparate generatorski plin. Sirovi se *Mg* čisti destilacijom u struji vodika.



Sl. 77.

Pokus: 20 *g* $MgCl_2 \cdot 6\,aq$, 7·5 *g* KCl i 3 *g* NH_4Cl žare se u *Pt* loncu, sve dok ne prestanu izlaziti magle. Talina se ulije u vruću lulu od gline (Sl. 77.). Katoda je pletaća igla, anoda je tanka ugljena šipka. Da se talina ne ščvrsne, grije se plamenom. Struja od 6 stanica akumulatora pusti se djelovati 30 minuta, a onda se dodaje talini praška od CaF_2 i žari uz miješanje, da se kuglice odlučenoga magnezija skupe u jednu.

Magnezij je poput srebra bijela, vrlo sjajna kovina (specifična tež. = 1·75), koja se na suhom zraku gotovo ne promijeni, na vlažnom se zraku preobuče tankom vrstom magnezijskoga hidroksida ili bazičnoga karbonata.

Magnezij se tali kod 800° C, a u još višoj temperaturi destilira. Ugrije li se uz pristup uzduha, zapalit će se već kod 400° C.

Magnezij sagori na uzduhu uz razvijanje velikih množina topline veoma intenzivnom bijelom svjetlošću na *MgO*:

$$Mg + O = MgO + 143.000\ \text{kal.}$$

Vrpca 3 *mm* široka daje svjetlost od 200 normalnih svijeća.

Svjetlost magnezija obiluje zrakama, koje kemijski djeluju, pa se stoga i upotrebljava u fotografiji. Vrući *Mg* rastvara vodu tek onda, kada ona kipi. (Pokus.)

Zbog toga, što se magnezij rado spaja s kisikom, služi on kao reduktivno sredstvo. Magnezij se spaja i s dušikom[1]) (uzduha) u žućkasto zeleni magnezijski nitrid, koji razvija s vodom amonijak:

$$3\,Mg + N_2 = Mg_3N_2 \text{ ili } 3\,Mg + 2\,NH_3 = Mg_3N_2 + 3\,H_2.$$

Magnezij gori u kloru i u sumpornoj pari, to jest on se u žari spaja neposredno s tim elementima. Zapaljeni *Mg* gori i u CO_2 dalje, ali se usto izlučuje ugljik.

U trgovinu dolazi magnezij u obliku vrpce i praška.

Prašak se često miješa, da naglije izgori, s dvostrukom količinom $KClO_3$ ili $KMnO_4$. Ta smjesa sagori u času (munjeviti prah) i razvija vanredno intenzivnu svjetlost. Pomoću takove časovite rasvjete prave se mnogi fotografski snimci. I u pirotehnici služi magnezijski prašak zbog velikoga efekta te svjetlosti.

Od magnezija i aluminija složena je slitina magnalij.

Spojevi magnezija.

Magnezijski oksid, MgO, **žežena magnezija** ili naprosto magnezija postaje, kad izgori magnezij na uzduhu, u O ili u CO_2. Obično se proizvodi žarenjem t. zv. bijele magnezije, a to je magnezijski bazični karbonat (rjeđe se proizvodi žarenjem hidroksida). Na veliko se pak proizvodi magnezija paljenjem magnezita:

$$MgCO_3 = \boldsymbol{MgO} + CO_2.$$

To je bijel, lak, amorfan prah, koji razmiješan u vodi polagano prelazi u magnezijski hidroksid.

Magnezijski se oksid upotrebljava u medicini (Magnesia usta), za pripremu vatrostalnih opeka i zajedno s magnezijskim kloridom kao cemenat (kod proizvodnje ksilolita, azbestolita i t. d.).

Magnezijski hidroksid, $Mg(OH)_2$, proizvodi se obično taloženjem koje topive magnezijske soli s kalijskom ili natrijskom lužinom:

$$MgCl_2 + 2\,KOH = \boldsymbol{Mg(OH)_2} + 2\,KCl.$$

To je bijel u vodi veoma teško topiv prašak, koji ipak još djeluje na lakmusovu tinkturu. U solima se amonijaka topi, pa stoga u prisutnosti spojeva amonijskih ne pada. Na uzduhu privlači CO_2. Žarenjem prelazi u *MgO*. Magnezijski hidroksid služi kao ustuk kod otrovanja s arsenikom.

Magnezijski klorid, $MgCl_2$ pratilac je kamene soli. Nalazi se u morskoj vodi. U velikim količinama ima ga kao ruda karnalit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,aq$) u Stassfurtu.

---

[1]) Na pr. ako se žari uz nedostatan pristup uzduha.

Magnezijski klorid ledi se sa 6 molekula kristalne vode. Griju li se ti leci, raspast će se ispuštajući HCl, a napokon zaostaje MgO.

Suhi magnezijski klorid proizvodi se tako, da se rastopini magnezijskoga klorida dodaje NH_4Cl. Postaje dvosol, koja se može sušiti, a jačim se grijanjem ukloni NH_4Cl.

Suhi magnezijski klorid upotrebljava se za proizvođenje elementarnoga magnezija, koncentrirana rastopina $MgCl_2$ zajedno sa MgO za pripremu cementa, koji je u vatri stalan. Umiješa li se u tu smjesu azbest, drvena pilovina, postaju azbestolit, ksilolit ili papirolit (umjetni tarac). Magnezijski klorid služi i za dobivanje klora, pa za apretiranje pamučnih tkanina. S rastopinom $MgCl_2$ pune se plinske ure i škrinje, u kojima se proizvodi umjetni led.

Magnezijski bromid, $MgBr_2$ i **magnezijski jodid,** MgJ_2 nalaze se u stassfurtskim solima i u morskoj vodi. Služe za dobivanje broma i joda.

Magnezijski sulfat, $MgSO_4$ nalazi se u prirodi kao ruda kizerit ($MgSO_4 \cdot aq$) i epsomit ($MgSO_4 \cdot 7\,aq$). Ima ga rastopljena u grkim vodama (Budim, Zaječica, Pilna, Epsom) i u morskoj vodi. Rastapanjem kizerita u vodi ili rastapanjem magnezita u sumpornoj kiselini i kristalizacijom iz te rastopine dobiva se umjetnim putem grka sol. To su leci ogavno grka ukusa, koji se u vodi lako tope.

Grka se sol upotrebljava u medicini, analitičkoj kemiji, za apretiranje pamučnih tkanina i kao umjetno gnojivo.

Grke vode postaju tako, da u vodi rastopljena sadra dolazi u doticaj s dolomitom ili magnezitom. Međusobnom izmjenom nastaju $MgSO_4$ i $CaCO_3$.

Magnezijski karbonat, $MgCO_3$ nalazi se u prirodi u magnezitu, a zajedno s kalcijskim karbonatom u dolomitu. U vodi se ne topi. U prisutnosti CO_2 prelazi u magnezijski hidrokarbonat.

Magnezijski hidrokarbonat, $Mg(HCO_3)_2$ topi se u vodi (analogno kalcijskomu hidrokarbonatu). Stoga je u mnogim vodama uz $Ca(HCO_3)_2$ rastopljen i $Mg(HCO_3)_2$.

Taloženjem vodene rastopine koje magnezijske soli s natrijskim karbonatom ne dobiva se normalni karbonat, nego smjesa bazičnih karbonata.

Tako zvana bijela magnezija dobiva se, ako se taloži vrela rastopina magnezijskoga sulfata s natrijskim karbonatom:

$$5\,MgSO_4 + 5\,Na_2CO_3 + 5\,H_2O = Mg(OH)_2 \cdot 4\,MgCO_3 \cdot 4\,aq + CO_2 + 5\,Na_2SO_4.$$

Taj bazični magnezijski karbonat dolazi u trgovinu pod imenom magnesia alba u sipkim bijelim komadima, koji se lako daju satrti na bijeli prah bez ukusa. Žežen prelazi u MgO. Razmiješa li se bijela magnezija u vodi, uvodi li se CO_2 i prepusti kristalizaciji, izledit će se $MgCO_3 \cdot 3\,aq$ (str. 145.).

Magnezit služi za dobivanje MgO, CO_2, $MgSO_4$ i za proizvodnju vatrostalnih opeka; bijela magnezija u medicini i za proizvođenje MgO.

Magnezijski silikati. U prirodi nalazi se ruda olivin. To je $(MgFe)SiO_4$; milovka (magnezijski hidrosilikat), $H_2Mg_3Si_4O_{12}$; stiva $H_4Mg_2Si_3O_{10}$ i serpentin $H_4Mg_3Si_2O_9$. Osim tih jednostavnih silikata imade u prirodi još i dvostrukih silikata, a najvažnije su između njih rude augit i amfibol (azbest).

Reakcije na magnezij. Topive soli magnezija slažu s hidroksidima alkalija i s amonijakom bijel talog ($Mg(OH)_2$). Taj se talog topi u amonijskim solima, stoga ne pada, ako u rastopini imade soli amonija. Karbonati alkalija talože u odsutnosti spojeva amonija bijeli bazični magnezijski karbonat, koji se lako topi u kiselinama. U nazočnosti spojeva amonija dokazuje se Mg pomoću NH_4Cl, NH_3 i Na_2HPO_4. Pada bijel kristaličan talog od $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,aq$.

Kalcij, Ca = 40·09.

Kalcij spada među najviše raširene elemente, ali ga u prirodi nema samorodna, već samo u spojevima, između kojih kalcijski karbonat kao vapnenac tvori bitni sastavni dio zemaljske kore. U većim množinama nalaze se još u prirodi dolomit (kalcijski i magnezijski karbonat), kalcijski sulfat kao sadra i anhidrit, kalcijski fosfat u kostima i fosforitima, a kalcijski fluorid kao talac ili fluorit. Mnoge su rude spojevi kalcijskoga silikata s još kojim silikatom. Rastopljenih kalcijskih spojeva ima u svakoj prirodnoj vodi.

Kalcijski amalgam priredio je prvi Davy g. 1808. (elektrolizom), a g. 1855. proizveo je Bunsen kalcij elektrolizom staljenoga kalcijskog klorida.

Zgodnije je uzeti smjesu rastopljenoga kalcijskoga klorida i fluorida (6 : 1), jer se onda elektroliza može izvršiti kod niže temperature.

Rastvorbom $CaCl_2$ s viškom natrija dobivaju se leci slitine kalcija s natrijem. Dodaje li se toj slitini alkohola, prelazit će Na u natrijski alkoholat, dok kalcij na alkohol kod obične temperature jedva djeluje.

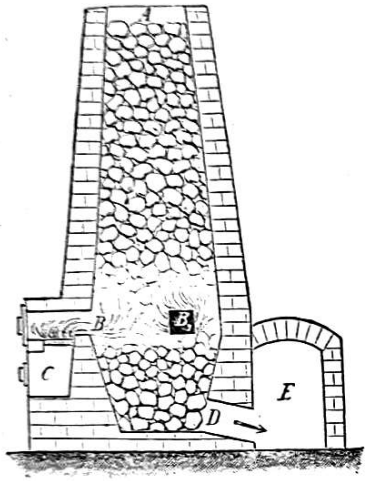
Kalcij je bijela sjajna kovina (specifična težina = 1·52), koja se tali kod 800°. Kod obične se temperature ne spaja s kisikom i halogenim elementima. Vodu rastvara kod obične temperature, stoga će se na vlažnom uzduhu pokriti vrstom hidroksida. Žari li se na uzduhu, upalit će se i bojadiše plamen crveno žuto. Kod te prilike spaja se s kisikom ali i s dušikom uzduha.

Oksidi i hidroksidi kalcija.

Kalcijski oksid ili živo vapno, CaO dobiva se na veliko paljenjem vapnenca. Oko 800° C raspada se kalcijski karbonat na kalcijski oksid i ugljični dioksid:

$$CaCO_3 = \boldsymbol{CaO} + CO_2.$$

Vapno se pali naveliko zajedno s opekom u t. zv. kružnim pećima (str. 190.) ili u posebnim oknima, a loži se drvima, ugljenom, koksima ili generatorskim plinom u neprekinutom poslovanju.



Sl. 78.

U oknastu peć (Sl. 78.) naslaže se vapnenac. Blizu dna okna nalaze se po strani na više mjesta ložišta B, B_1, iz kojih struji dugi plamen kroz peć. Ugljični dioksid, koji se razvija, može se hvatati. Kroz otvor D izvuče se paljeno vapno. Ono se ohladi u prostoru E.

Čisti CaO je bijela amorfna tvar. Užaren na kojih 2000° zasvijetli intenzivno bijelom svjetlošću (Drumondova svjetlost), a oko 3000° C se umekša i stali[1]). Na vlažnom uzduhu privlači polagano vodu i ugljičnu kiselinu i raspada se u bijel prašak.

Ako polijemo vapno onom količinom vode, koja je označena polovicom njegove težine, upit će je naglo, no za kratko vrijeme nadimat će se i raspasti uz razvijanje znatne topline na sitan suh prah.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 15500\ kal.$$

Pokus: Pretvorba živoga vapna u gašeno vapno.

Kalcijski hidroksid, $Ca(OH)_2$, **gašeno vapno** ili **kreč** je rahli amorfni bijeli prah, koji se u žari raspada na CaO i H_2O (Razlika od hidroksida alkalija). Ako živo vapno gasimo s više vode, nego što treba za prelaz u hidroksid, dobit ćemo bijelu gustu kašu, t. zv. vapnenu kašu ili zidarsko gašeno vapno. Izmiješa li se ta kaša s mnogo vode, nastat će mliječna kapljevina, vapneno mlijeko.

Procijedi li se vapneno mlijeko, dobiva se bistra prozirna kapljevina bez boje, alkalne reakcije, vapnenjača ili vapnena voda. To je rastopina kalcijskoga hidroksida u vodi (1 : 800). Na zraku se ona pomuti, jer privlači CO_2, a s njim nastaje netopivi kalcijski karbonat. Poradi toga, što se kalcijski hidroksid teško topi u vodi, može se on dobivati taloženjem vodene rastopine koje kalcijske soli sa kalijskim ili natrijskim hidroksidom:

$$CaCl_2 + 2\ KOH = \mathbf{Ca(OH)_2} + 2\ KCl.$$

U rastopini šećera rastapa se više kalcijskoga hidroksida zato, što se tvori topivi kalcijski saharat.

Ako se živo vapno gasi namjesto vodom s natrijskom lužinom, a kaša osuši, dobiva se tako zvano natron vapno, koje služi u analititičkoj kemiji.

[1]) U električnim pećima postizavaju se ove temperature:

Strujom	30	ampera i	55	volta . . . . . 2250°
	100	„	45	„ . . . . . 2500°
	450	„	70	„ . . . . . 3000°.

Kalcijski hidroksid upotrebljava se mnogo. Služi za priređivanje morta i žbuke, za bijelenje stijena, za desinfekciju, za proizvođenje kalijskoga i natrijskoga hidroksida, amonijaka, klornoga vapna i dr.; upotrebljavaju ga u tvornicama koža, sladora i svijeća i kao reagens na CO_2.

Mort (žbuka). Smjesa od 1 obujma vapnene kaše i 3 do 4 obujma pijeska služi već od najstarijih vremena za spajanje opeka i za žbukanje stijena.

Pijesak je vapnu primiješan, da se mort ne bi suviše stegnuo kod sušenja. Sušenje morta sastoji a) u gubitku suvišne mehanički primiješane vode; b) u pretvorbi kalcijskoga hidroksida u kalcijski karbonat (pomoću CO_2), koji veže pojedina zrnca pijeska u umjetni pješčenjak, koji s vremenom postaje sve čvršći:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Budući da taj proces uz sudjelovanje CO_2 iz uzduha napreduje veoma polagano i jer se kod toga tvore znatne količine vode, koje sprečavaju ventilaciju prostorija, to se u nedostatku vremena taj proces pospješuje pomoću koksa, koji gore u željeznim košarama tako, da je dovršen prije, no što se ljudi nastanjuju u novo sagrađenim prostorijama.

Taj se mort može upotrebljavati kod svih zidarskih radnja, koje s vodom ne dolaze u doticaj.

Dok se paljenjem i gašenjem čistih vapnenaca dobiva vapnena kaša masna opipa masno vapno, dobiva se palenjem vapnenaca, u kojima imade uz kalcijski (i magnezijski) karbonat još i glinenih primjesa (preko 10%) mršavo vapno, koje gašenjem daje zrnatu kašu mršava opipa.

Ima li u vapnencu još više primjesa, to se od njega dobiveno vapno polijevanjem s vodom raspada u prah, koji se pod vodom naskoro ščvrsne u tvrdu krutinu (hidraulično vapno).

Razlikujemo prema tome dvije vrste morta: Uzdušni mort, koji se utjecajem vode rastopi i rastvara, i hidraulični mort, koji se opire utjecaju vode. Sredstva, kojima se proizvodi hidraulični mort, zovu se hidraulična veziva ili cementi.

Cement. Ovaj se naziv sasvim općeno upotrebljava za praške, što se s vodom (i nekim rastopinama) brzo stvrdnu u čvrste mase. Poznajemo prirodne i umjetne cemente.

U prirodne cemente spadaju na pr. Puzzuolan (kod Napulja) i Trass (sa Rajne). To su u prah pretvoreni proizvodi vulkanskih erupcija (plovušci i pršinci), koji se moraju pomiješati s vapnom, da u vodi stvrdnu.

Umjetne vrste cementa jesu roman- i portland-cement. Romancement proizvodi se obično žeženjem lapora, u kojima ima određena množina gline, željeznoga oksida, pijeska, te kalcijskoga (i magnezijska) karbonata. Pali se slabije od portland-cementa. On sadrži još CaO. Prašak romancementa rđasto je zelene boje.

Portland-cement proizvodi se ili iz lapora ili iz umjetne smjese od gline i vapnenačkoga praha, koja se vodom sačini u cigle. One se pale do tajanja, onda se razbiju i sataru u najfiniji prah. Portland-cement zelen-

*

kasto je sive boje; on sadrži valjda bazični kalcijski silikat, a uz to spojeve od kalcija i aluminija (aluminat).[1]) Vapna u njemu nema.

Prah od cementa miješa se s pijeskom i šljunkom i poškropi vodom. Mokra smjesa otvrdnut će nakon kratka vremena u čvrstu masu (beton), koja pod vodom s vremenom postaje čvršćom. Poradi te čvrstoće i poradi toga, što su betonske naprave gotovo neprobojne za vodu, upotrebljava se cement mnogo za gradnju na suhu i u vodi.

Pregled hidrauličnih spojila (veziva).

I. Sa bitnim množinama slobodnoga *CaO*:

1. Tvari sa već primiješanim vapnom (u formi oksida): **hidraulično vapno i roman-cement,** paljene su do ispod granice tajanja, samo je istjeran CO_2. Sirovina je lapor sa 50—85% $CaCO_3$:
   a) iznad 75% $CaCO_3$ — se gase: hidraulično vapno,
   b) izpod 75% $CaCO_3$ — s vodom se ne gase: roman-cementi.
2. Tvari, koje same zase ne otvrdnu, nego tek onda, kada im se primiješa $Ca(OH)_2$: **Puzzuolan, Tras** i **Santorin,** sadrže velike množine topive kremične kiseline, koja s vapnom reagira.

Drozga, što izlazi iz visokih peći, poprima hidraulička svojstva miješanjem sa 20 do 30% $Ca(OH)_2$. — Sada se upotrebljava drozga sama.

II. Bez slobodnoga *CaO*.

Portland-cementi su hidraulična veziva s najmanje 1·7 ut. dijelova CaO na 1 ut. dio topivoga SiO_2 ($+ Fe_2O_3 + Al_2O_3$), koja se proizvode miješanjem sirovina, u kojima ima vapna i gline, paljenjem njihovim do tajanja i meljenjem proizvoda na fini prah.

I. 58—60% CaO: **Portland-cement** u užem smislu,

II. 44—50% CaO: **portland-cement iz drozge,**

po srijedi

željezni portland-cement.

Kalcijski karbid, CaC_2 proizvodi se naveliko talenjem smjese praškastoga živog vapna i ugljena u električnoj peći:

$$CaO + 3\ C = CaC_2 + CO.$$

Električna peć (Sl. 79.) sastoji od lonca iz grafita ili ugljena *(A)*, koji je obzidan *(B)*, a ujedno služi kao negativna elektroda. On sjedi na kovnoj ploči *C*. U lonac se spušta ugljeni štap *(D)* kao pozitivna elektroda tako duboko, da se može stvarati električni svijetli luk. Na otvor *a* ispušta se staljeni karbid.

U čistom stanju ledi se CaC_2 u prozirne lece bez boje. Kupovni se karbid sastoji od sivih komada nepravilna oblika. Veoma je tvrd a netopiv u običnim rastapalima. U kisiku žaren izgori na $CaCO_3$. S vodom daje acetilen C_2H_2:

$$CaC_2 + 2\ H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

To je razlog praktičnoj porabi karbida.

[1]) *Törnebohm* je našao, da u cementu imade 4 kristalizirane tvari uz amorfnu magmu (Alit, Belit, Celit, Telit). O množini Alita ovise hidraulična svojstva cementa. To je dupli spoj od kalcijskoga aluminata i kalcijskoga silikata.

Soli kalcija.

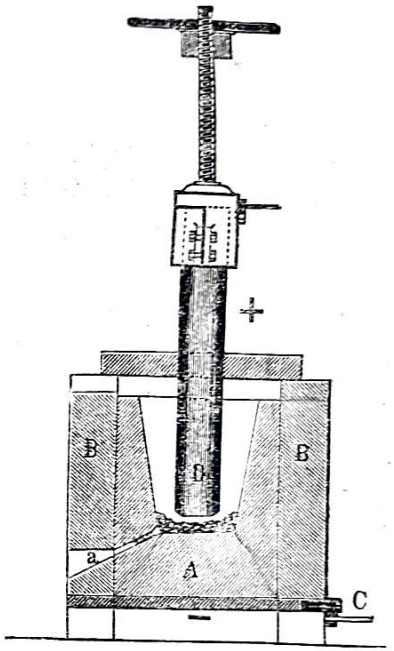
Kalcijski klorid, $CaCl_2$ nalazi se u rudi tahidrit *($CaCl_2\ 2\ MgCl_2\ 12aq$)*. On postaje kod raznih kemijskih procesa kano nuzgredni proizvod (Solvay-proces), a proizvodi se rastapanjem kalcijskoga karbonata u solnoj kiselini:

$$CaCO_3 + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Iz koncentrirane rastopine ledi se u velike heksagonske prizmatične lece bez boje $CaCl_2 + 6\ aq$, koji se na zraku brzo razmoče.

Kristalizirani klorkalcij topi se u vodi naglo i veoma lako, usto se znatno snizi temperatura rastopine. Miješaju li se njegovi leci sa snijegom ili stučenim ledom, snizit će se temperatura znatno, tako da može pasti do —40° C.

Ugrije li se uleđeni klorkalcij, to se tali ponajprije u svojoj lečanoj vodi (29° C), grijanjem do naoko 200° C zaostaje bijela šupljikava higroskopna tvar, šupljikavi klorkalcij *($CaCl_2 + 2\ aq$)*, koji služi za sušenje plinova.



Sl. 79.

Dalje grijan gubi i zadnji dio lečane vode, pa se kod 719° C tali, a kad se ohladi, skrutne se u bijelu kristaliničnu veoma higroskopnu masu. To je staljeni kalcijski klorid, koji služi za sušenje tekućina. Šupljikavi i staljeni kalcijski klorid tope se u vodi uz pojavu topline.

S amonijakom daje kalcijski klorid spoj $CaCl_2 \cdot 8\ NH_3$, stoga se NH_3 ne može sušiti sa $CaCl_2$.

Kalcijski fluorid, CaF_2, nalazi se u prirodi kao ruda fluorit, koja se ledi u kocke bez boje, ali i žute, zelene ili ljubičaste boje; u malenoj količini ima ga u kostima (fosforitima) i u pocaklini zubi. U vodi se ne topi.

CaF_2 služi za proizvođenje fluornoga vodika, a poradi svoje lake taljivosti upotrebljava se u metalurgiji za reguliranje tališta zgura.

Kalcijski hipoklorit, $Ca(OCl)_2$ glavni je i aktivni dio t. zv. klornoga vapna ili vapna za bijeljenje, u kojem još imade kalcijskoga klorida i hidroksida.

Klorno vapno proizvodi se djelovanjem klora na gašeno vapno kod obične temperature. Postaje bijeli grudast prašak, koji zaudara po kloru, a poprečno sadržava oko 30% klora (u najboljim vrstima 39%):

$$2\ Ca(OH)_2 + 2\ Cl_2 = [CaCl_2 + Ca(OCl)_2] + 2\ H_2O \text{ ili}$$

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = Ca \begin{matrix} Cl \\ OCl \end{matrix} + H_2O$$

Po prvoj jednadžbi tvorila bi se smjesa od kalcijskoga klorida i hipoklorita, a po drugoj mješovita so. Vjerojatnije je, da se u klornom vapnu nalazi spoj $Cl - Ca - OCl$ budući da CO_2 istjera gotovo sav klor iz njega, a mučkanjem s alkoholom ne može se iz klornoga vapna isprati $CaCl_2$.

Klorno vapno topi se u vodi djelimice; kalcijski hidroksid je teško topiv. Procijeđena rastopina bistra je i miriše po kloru.

Razrijeđene kiseline istjeraju iz klornoga vapna sav klor:

$$Ca \begin{matrix} Cl \\ OCl \end{matrix} + 2\ HCl = Cl_2 + CaCl_2 + H_2O.$$

Ako se klorno vapno ne čuva na hladnu i od svjetlosti zaklonjenu mjestu i u dobro zatvorenim posudama, postat će sve slabije, jer CO_2 uzduha istjera jedan dio klora, a neki se dio klornoga vapna pretvara utjecajem topline ili sunčane svjetlosti, ispušta kisik i prelazi u klorid:

$$Ca \begin{matrix} Cl \\ OCl \end{matrix} = CaCl_2 + O.$$

Kuha li se razvodnjena rastopina klornoga vapna, raspast će se na kalcijski klorat i klorid:

$$6\ Ca \begin{matrix} Cl \\ OCl \end{matrix} = Ca(ClO_3)_2 + 5\ CaCl_2.$$

Klorno je vapno (kao i ostali hipokloriti) nestalan spoj, koji i sam s vremenom prelazi u stalniji $CaCl_2$ i O. Taj raspad pospješuju neke tvari (na pr. oksidi Co) tako, da koncentrovane rastopine klornoga vapna razvijaju kisik u doticaju s kojom soli kobalta. (Pokus.)

Klorno se vapno upotrebljava poglavito za bijeljenje tkanina, koje sastoje od biljevnih vlakanaca, u tvornicama papira za bijeljenje prnja, celuloze i izbrušenoga drva, za desinfekciju, za proizvođenje kloroforma itd.

Miješanjem razmućkanoga klornoga vapna sa sodom dobiva se Labarakova tekućina, koja se upotrebljava za vađenje mrlja.

Kalcijski sulfat, $CaSO_4$ nalazi se u prirodi kao ruda anhidrit a $CaSO_4 . 2\ aq$ kao sadra. Veliki pločasti prozirni leci sadre zovu se gospino staklo, zrnata gusto složena sadra zove se ubjel ili alabaster. Veoma često su naslage sadre sitnozrne ili zemljaste. U mnogim prirodnim vodama imade rastopljenoga kalcijskog sulfata.

Obaranjem rastopine koje kalcijske soli sa sumpornom kiselinom ili topivim sulfatom, dobiva se bijel, sitnozrn talog od kalcijskoga sulfata.

Obaranje se pospješuje dodavanjem alkohola.

Sadra se u vodi teško topi (1 *g* u ½litre vode). S alkalijskim karbonatima prelazi u kalcijski karbonat. Ugrije li se sadra, izgubit će tri četvrtine lečane vode i prelazi u hemihidrat, koji u promet dolazi kao stukosadra ili žežena sadra.

Miješa li se ta žežena sadra s vodom, to postaje kaša, koja brzo otvrdne, jer sadra vodu prima kao lečanu vodu.

Žeže li se sadra odveć jako (preko 170°), to će ona veoma polako primiti lečanu vodu i ne će otvrdnuti, pa se poradi toga zove mrtva sadra.

Grijanjem sadre do crvenoga usijanja dobiva se sadra za podove (ili estrih sadra). Pomiješa li se žežena sadra s vodom, u kojoj imade tutkala (kelje), stvrdnut će polaganije, ali se dade laštiti. Umiješanjem kamenoga praška i mineralnih boja može se imitirati mramor.

Načini li se sadrena kaša s rastopinom stipse, pa se žeže ponovno, poprimit će lice alabastra.

Sadra služi u razne svrhe: Ubjel u kiparstvu, kiparska sadra za građevnu plastiku, a u medicini za povoje, zidarska sadra (preko 450° C) za sadrene daske i stijene, zemljasta sadra kao gnojivo. Ona sprečava hlapljenje NH_4 spojeva, koji se nalaze u tlu, privodi zemlji vapna, a kalijske spojeve pretvara u sulfat.

Kalcijski nitrat, $Ca(NO_3)_2$ postaje, kada se organske dušične tvari raspadaju uz prisutnost vapna. Stoga se pojavljuju na zidovima staja, gnojišta itd. često bijele kore ili pahuljice, koje u glavnom sastoje od $Ca(NO_3)_2$.

Prije su mnogo $Ca(NO_3)_2$ pravili na t. zv. salitrenim plantažama.

U novije doba proizvodi se $Ca(NO_3)_2$ tako, da se pomoću elektr. luka spali smjesa od uzduha i kisika a nastali dušični peroksid uvodi u vapnenicu. Vapnena salitra služi kao dušično gnojivo.

Kalcijski fosfati. U prirodi se nalazi trikalcijski fosfat, $Ca_3(PO_4)_2$ sa CaF_2 ili $CaCl_2$ kao ruda apatit i fosforit, te u kostima. U sjemenkama imade također nešto trifosfata. Kalcijski trifosfat ne topi se sam za sebe u vodi, ali pomoću kiselina (i ugljične kiseline) prelazi u topivi monokalcijski fosfat $Ca(H_2PO_4)_2$. Ta se pretvorba izvodi naveliko (u posebnim tvornicama umjetnih gnojiva) pomoću sumporne kiseline.

Takozvani superfosfat, koji se na taj način dobiva, *jest smjesa od monokalcijskoga fosfata i sadre:*

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaSO_4.$$

Fosfatna gnojiva jesu: Koštano brašno, guano (ptičje izmetine), t. zv. Tomasova zgura[1]) i superfosfat.

Prirodni su fosfati najvažniji izvor fosforne kiseline, koja je za intensivno gospodarstvo neophodno potrebna. S druge strane trebaju sisavci fosfate za gradnju kosti. Iz toga se vidi velika važnost njihova za organski život.

Kalcijski karbonat, $CaCO_3$. U prirodi ima kalcijskoga karbonata u rudi kalcit, koji se ledi u oblicima heksagonskoga sustava i u rudi aragonit, koji se ledi u rombijskom sustavu. Bistre i prozirne kalcite bez boje zovu „dvolomce“ (Island), zrnate i guste su odlike mramor, prosti vapnenac, vapnena cjedina i t. d. Željezni cvijet, vrelovac i grašenjak

[1]) Koja se dobiva kod pretvorbe sirovoga željeza u čelik po Tomasovoj metodi.

odlike su aragonita. Ogromne množine vapnenačkoga kamenja slažu čitave gorske lance i gore. (Vapnene alpe.) U životinjstvu ima $CaCO_3$ u kostima sisara, u lupinama ptičjih jaja, u ljušturama raka i školjkara, u koraljnjacima i u kosturima sitnih životinja (foraminifera — kreda).

Umjetnim načinom dobit ćemo kalcijski karbonat taloženjem topivih kalcijskih soli s amonijskim karbonatom. Ispast će bijel amorfan talog, koji nakon nekoga vremena osobito na toplome postaje kristaličan.

Žari li se $CaCO_3$ na uzduhu uz obični pritisak tako, da se razvijeni CO_2 može ukloniti, raspast će se iznad 800° posve na CaO i CO_2. Povisi li se pritisak, moguće je staliti vapnenac, a da se ne rastvori; talina se ščvrsne, kada se ohladi u kristaličnu masu (tvorba nekih mramora).

Kalcijski se karbonat ne topi u čistoj vodi. Imade li u vodi rastopljenoga ugljičnog dioksida, postat će od kalcijskoga karbonata kalcijski hidrokarbonat:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2.$$

Taj se spoj topi u vodi, dok u njoj ima CO_2.

Pokus: U vapnenicu uvodimo CO_2. Nastaje talog od $CaCO_3$. Uvodimo li dalje CO_2 razbistrit će se kapljevina, jer je nastao $Ca(HCO_3)_2$. Kuhamo li tu rastopinu, ona se zamuti, jer je opet nastao $CaCO_3$.

Stoga imade u mnogim prirodnim vodama rastopljenoga kalcijskog karbonata. To je važno za biljke i životinje, koje na taj način potrebni *Ca* primaju u svoj organizam.

Kalcijski hidrokarbonat, $Ca(HCO_3)_2$ nestalan je spoj, koji se lako opet raspada na $CaCO_3$ i CO_2 i to kada rastopina ishlapi (kad se kuha) ili djelovanjem organizama.

Vrši li se ta rastvorba kod obične temperature, izlučit će se $CaCO_3$ u oblicima kalcita, ako se ona vrši kod više temperature, nastaje aragonit (Karlove Vari). Na taj način postaju na drugim (sekundarnim) mjestima vapnene cjedine, sige, vrelovac i grašenjak; s istoga razloga postane voda tekućica sve mekša, što joj je tok dulji, a zato se i tvrda voda umekša kuhanjem.

Ogromne množine kalcijskoga hidrokarbonata, što napokon dospiju u more, potroše s jedne strane životinjski organizmi za gradnju čvrstih dijelova svoga tijela.

S druge strane potroše pomorske biljke CO_2 i tako dovode do izlučivanja $CaCO_3$, koji se zajedno s ostacima obamrlih morskih životinja slegne na morsko dno, i stvara naslage vapnenaca.

Imade li u vodi mnogo kalcijskoga hidrokarbonata, ne će se u njoj mahunarke moći kuhati meko, pa se takova voda zove teška ili tvrda.

Tvrde vode nijesu zgodne za industrijalnu porabu; upotrebljava li se tvrda voda u parnim kotlovima, izlučit će se poradi gubitka CO_2 karbonati kalcija i magnezija (temporarna tvrdoća), a poradi prevelike koncentracije pridruži se njima i $CaSO_4$ (permanentna tvrdoća). Ti talozi naskoro oblijepe stijenu kotla (kotlovac). Budući da je kotlovac loš vodič topline, troši se zbog njega nesamo više goriva, nego od jačega usijavanja trpi i kotleni lim. Pukne li gdje kora kotlovca, nastaje opasnost eksplozije. S toga danas općeno umekšaju pretvrdu vodu prije, no će njom puniti parne kotlove. Zgodnim kemikalijama pretvore se kalcijski i magnezijski hidrokarbonati u normalne (netopive) karbonate, a kalcijski sulfat također u normalni karbonat[1]). Voda se od nastaloga taloga dijeli cijeđenjem i onda tek vodi u parne kotlove[2]).

Kalcijski karbonat upotrebljava se kao kiparsko (mramor) i građevno kamenje, kreda za pisanje, dvolomac za optičke aparate, a lapor (smjesa s glinom) za litografijsko kamenje, i za proizvođenje cementa; velike množine čistih vapnenaca pale se na vapno. Manje čisti vapnenci služe kao primjese kod nekih metalurgijskih procesa. I u industriji sode, šećera itd. treba mnogo kalcijskoga karbonata.

Kalcijski silikati. U prirodi ima ruda (na pr. Volastonit), koje sastoje samo od kalcijskoga silikata, ali te su malo važne i rijetke. Puno važniji su i prirodni i umjetni dupli silikati. U umjetne duple silikate ubrajamo staklo i mnoge zgure ili drozge.

Reakcije kalcijskih spojeva: Topivi kalcijski spojevi slažu s karbonatima alkalija i s amonijskim karbonatom bijel talog od $CaCO_3$. Sumporna kiselina i topivi sulfati talože iz koncentrovanih rastopina kalcijskih spojeva bijel, praškast talog od $CaSO_4$. Dodaje li se (pa i veoma razrijeđenoj) rastopini kojega kalcijskog spoja amonijski oksalat, pada bijel talog od kalcijskoga oksalata, koji se ne topi u octenoj kiselini, ali se topi u HCl i HNO_3. Kalcijski spojevi bojadišu plamen žuto crveno. Spektar sastoji od narančastih i zelenih crta.

Staklo.

Staklo je taljenjem dobivena amorfna smjesa kalijskoga ili natrijskoga silikata s kalcijskim (ili olovnim) silikatom[3]).

Te su smjese kod visoke temperature žitke tekućine, a kad se ohlade, postaju guste i plastične, prije no što će se ščvrsnuti u amorfne krutine. One se znatno opiru utjecaju vode, kiselinâ i slabih lužina.

Kalijski su i natrijski silikat sami za se također amorfne i prozirne krutine, ali se tope u vodi. Kalcijski i olovni silikat ne tope se u vodi, ali su kristalični i neprozirni, a kiseline ih rastvaraju.

---

[1]) Obično se uzima voda vapnenica i soda ili $Ca(OH)_2$ i $BaCO_3$.

[2]) Tvrdoća vode određuje se pomoću rastopine sapuna u alkoholu. Kalcijski (i magnezijski) se sapun ne topi ni u alkoholu ni u vodi.

[3]) Tako je sastavljeno staklo za prozore i za posuđe. Za osobite svrhe upotrebljavaju se još i drugi kovinski oksidi, a na mjesto kremične kiseline djelomice fosforna i borna.

U smjesu treba da ulaze bar trisilikati:

$$K_2(Na_2)Si_3O_7 \cdot Ca(Pb)Si_3O_7 = K_2(Na_2)O \cdot SiO_2 \cdot Ca(Pb)O \cdot 3\,SiO_2,$$

ali se često zbog laglje talivosti uzima manje kremične kiseline.

Reljefi iz egipatskih kraljevskih grobova u Beni-Harsanu (2000 god. prije Krista), na kojima se vidi, kako se duhanjem izrađuje staklena roba, dokazuju, da je *staklo bilo poznato najstarijim narodima.*

Od Egipćana prešlo je to umijeće preko Feničana u Rim, gdje se razvilo do velike savršenosti (Pompeji). Iza pada Rima bilo je središte staklene industrije Bizant (Konstantin I.), zatim Venecija (Murano).

Usporedo s razvitkom u južnoj Evropi razvila se u sjevernoj Evropi ta industrija samostalno tako, da je na pr. česko staklo zbog svoje otpornosti bilo cijenjeno već u srednjem vijeku. Staklena zrcala i staklene slikarije pojavile su se ponajprije u Njemačkoj.

Do općene uporabe došlo je staklo tek u 17. vijeku, a do današnje visine tek početkom prošloga vijeka, to jest nakon Leblancova i Solvayeva otkrića sode.

Sirovine za proizvodnju stakla jesu:

Silicijski dioksid: kremeni pijesak (za proste vrste stakla uzimaju se silikatne rude ili silikatno kamenje).

Alkalija: kalijski karbonat (pepeljika, prije i pepeo), natrijski karbonat ili natrijski sulfat i ugljen.

Vapno: kreda, mramorni prašak ili na zraku raspalo vapno.

Osim toga upotrebljavaju se olovna gleđa i minij, koštani i kalajni pepeo, arseni trioksid, pa takovi kovinski oksidi, koji daju obojene silikate, zatim borna i fosforna kiselina, koje snizuju talište.

Sirovine se pomiješaju kao sitni prašci u određenu omjeru, koji je kemijskom formulom gore označen, a smjesa se tali u vatrostalnim spravama i to ili u loncima ili u velikim plitkim tavama već prema načinu, kako će se staklo dalje izraditi.

Veće se množine stakla proizvode u t. zv. Siemensovim pećima (Sl. 80.) s regenerativnim plinskim loženjem.[1])

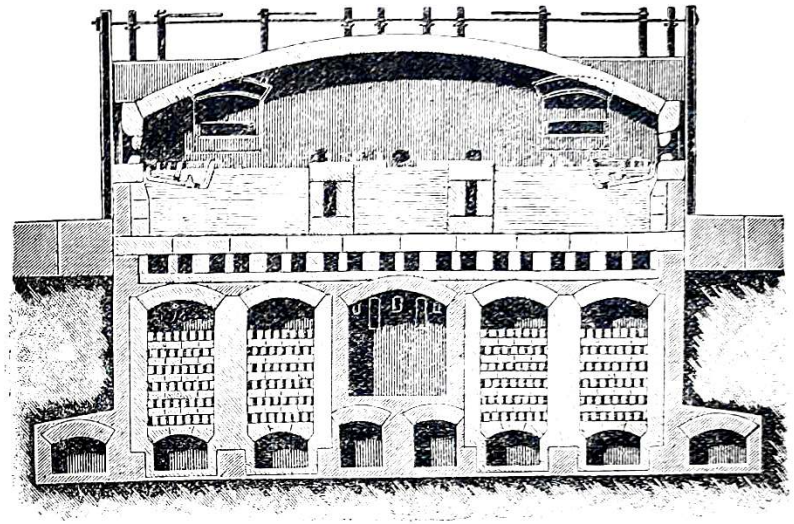
Sirovine se nalaze u velikoj plitkoj tavi (oko 3000 *kg*), a tale ih pomoću plinova, što dolaze iz generatora, prolaze posebnim grijalima (dvije komore sa rešetasto izloženim crijepovima), pa se sastaju u presvođenom prostoru iznad stakla sa isto tako ugrijanim uzduhom, da ondje izgaranjem razvijaju slobodan plamen. Na rastaljenom staklu plivaju lađice, iz kojih se vadi potrebita množina stakla. Izgorjela plinska smjesa vodi se (prije izlaska u dimnjak) u druge dvije komore sa rešetasto položenom opekom (grijala), u kojima ona ostavlja toplinu, da se s njom plin i uzduh što pridolaze, ugriju prije, no što će u prostor, gdje sagore. Stoga se izmjenice dvije komore griju odlazećim plinovima, a kroz druge dvije, koje su prije ugrijane, struje generativni plin i zrak u garište.

U žari talit će se prvo alkalijski karbonati, u kojima se rastapa pijesak tvoreći s njima i s kalcijskim karbonatom silikate. Da se ugljični dioksid savršeno istjerati može, mora taljeno staklo biti posve žitko. Tragovi sulfata i klorida, što su alkalijskim karbonatima bili primiješani, skupe se na površini tekućine i poberu se (staklena pjena ili žuć[2]).

[1]) *Vidi peći za proizvodnju Martin-Siemensova željeza.*

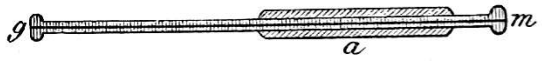
[2]) *Kod Siemensovih peći ne treba žuć pobrati, jer se za izradbu potrebno staklo vadi iz lađica, u koje staklo ulazi odozdo.*

Staljeno se staklo u glavnom izrađuje na tri načina: ili duvanjem, ili prešanjem u kalupe ili lijevanjem i valjanjem u ploče.



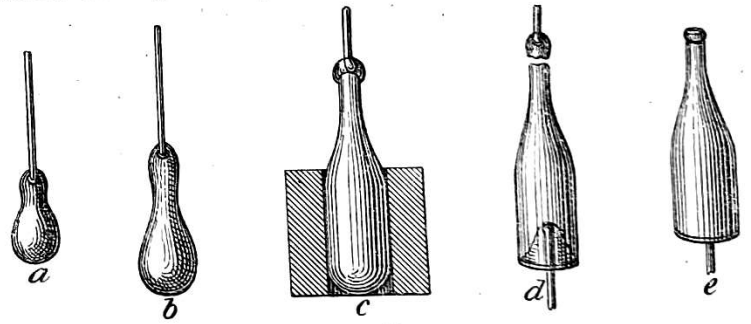
Sl. 80.

Duvanjem se šuplji predmeti izrađuju pomoću staklarske duvaljke ili slobodno, ili se duše u kalupe. Duhaljku (Sl. 81) zamoči radnik krajem *g* u staljeno staklo. Na tome će se kraju uhvatiti nešto stakla. Duhne li sada u meko



Sl. 81.

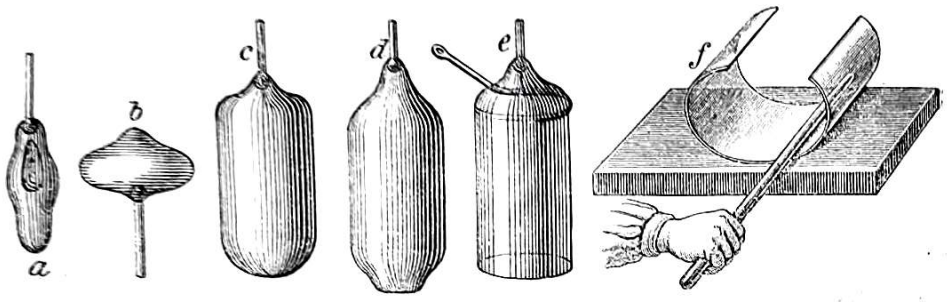
staklo, nadimat će se u mjehur, kojemu će oblik biti različit prema položaju i načinu kretanja duvaljke za vrijeme duvanja. Na slici 82. vidimo,



Sl. 82.

kako se duvanjem postepeno dolazi do boce, a na slici 83. prikazano je, kako se staklo izduva u valjkastu bocu, kako se njezin vrat i dno odrežu, dobiveni plašt raspori i u ploču razvije. Prešana staklena roba (na pr.

obične čaše) dobiva se ulijevanjem rastaljenoga stakla u kalupe, u koje se spušta čep, koji određuje šupljinu predmeta.



Sl. 83.

Vruće izrađena staklena roba mora se veoma polagano ohladiti, inače je veoma osjetljiva za promjenu temperature i pukne rado.

Po kemijskome sastavu razlikujemo:

1. **Kalijsko staklo** (kalijski i kalcijski silikat) teško se tali, bez boje. Najbolje se opire kemijskim utjecajima. Služi za kemijske sprave i predmete za luksus. (Zove se češko staklo ili krunsko staklo.)

2. **Natrijsko staklo** (natrijski kalcijski silikat) lakše se tali od kalijskoga stakla. Od njega se prave stakleni predmeti za opću porabu.

3. **Olovno staklo** (kalijski olovni silikat) lako je taljivo, ima veliki indeks loma, pa se upotrebljava za razne optičke svrhe, za imitaciju dragulja i za predmete luksusa. (Flint staklo.)

4. **Obojeno staklo.** Priređuje li se staklo od čistih sirovina, to će ono biti bez boje; ako je pak materijal nečist, bit će staklo obojeno smeđom ili zelenom bojom (staklo za butelje i boce).

Tragovi tih boja mogu se ukloniti surim kamenom (MnO_2).

Za priređivanje obojenoga stakla pridodaju se smjesi sirovinâ razni kovinski oksidi. S bakarnim oksidulom dobiva se neprozirno crveno (rastopljenim zlatom pak prozirno crveno ili rubin staklo), sa bakarnim oksidom zeleno, sa kobaltoksidulom modro, manganoksidulom ljubičasto, s iridijem i sitnom platinom crno, željeznim oksidom smeđe staklo. Bijelo (neprozirno) staklo dobiva se koštanim ili kalajnim pepelom ili kriolitom.

5. **Posebne vrste stakla.** Za optičke svrhe potrebno staklo tali se u posebnim loncima, u kojima se veoma polagano ohladi. Staklena se masa raspukne, kada se ščvrsne u više komada. Oni komadi, koji se mogu trebati, tale se još jednom u kalupima od šamote, ohlade se veoma polagano, poliraju na dvjema usporednim plohama, ispitaju što se tiče homogeniteta, pa se onda predaju brusarima leća.

Leće od flintstakla (kalijskog olovnoga silikata) lome svjetlost jako, ali davaju slike s bojadisanim rubovima (zbog disperzije).

Krunsko staklo (kalijski kalcijski silikat) izravnava tu disperziju, pa se stoga za akromatične leće kombinira konveksna leća od flintstakla sa konkavnom od krunskoga stakla. U novije vrijeme moguće je dodavanjem barijskih, cinčanih, aluminijskih i bornih spojeva prirediti staklo, koje pokazuje uz određena optička svojstva još i određena termička i mehanička svojstva (apokromati, termometri u znanstvene svrhe, jenensko staklo i t. d.).

Posebne su grane staklarske industrije imitacija dragulja, (po temeljima za obojeno staklo), proizvođenje staklenih bisera i mozaika, matiranje i brušenje stakla.

Emalja je olovno (neprozirno) staklo raznih boja, koje služi za pokrivanje kovina; pocaklina ili glazura je staklasti pokrov lončarske robe.

Boje, s kojima se na staklu slika, jesu stakleni prašci (s mnogo olovnoga borata) koji se tale prije no što se staklo umekša, a polože se na staklo despikovim uljem.

Staklo je za svakidanju porabu dovoljno postojano, ali zato ipak već i voda djeluje na novo priređeno staklo.

Pokus: 20 *g* staklenoga praška ugrije se sa 100 cm^3 vode $^1/_2$ sata na vodenom kupatilu, onda se precijedi i dodaje filtratu kap rastopine fenolftaleina. Tekućina postaje slabije ili jače crvena, prema tome, koliko je bazâ voda iscrpila iz stakla. Još jače djeluju alkalija. Zbog rastvorbe stakla oslijepe prozori, ako su izvrgnuti utjecaju vlage, amonijaka i ugljične kiseline (na pr. u stajama).

Staklo je uzor amorfne tvari. Velimo, da su *amorfne tvari tekućine s velikim unutarnjim trenjem* za razliku od običnih tekućina, u kojima je unutarnje trenje razmjerno maleno.

Vladanje stakla prigodom ohlađivanja potvrđuje tu tvrdnju.

U visokoj temperaturi taljeno je staklo žitko, pada li temperatura, postat će staklo sve gušće i sve žilavije, dok napokon unutarnje trenje ne bude tako veliko, da se tvar ponaša kao krutina. Amorfno je dakle stanje tekuće, kristalizirano je stanje kruto.

Nadalje je *staklo primjer krute rastopine.* Van t' Hoff zove tim imenom sve krute tvari, koje sastoje od homogene smjese, kano i rastopine, koje su kod obične temperature tekuće. S njima dijele na pr. svojstvo zasićenosti, sposobnost kristalizacije i t. d.

Stroncij, Sr = 87·63.

Dvije su rude sa stroncijem od važnosti a to su: stroncijanit, $SrCO_3$ i celestin, $SrSO_4$. Stroncijski spojevi česti su pratioci kalcijskih spojeva (Aragonit).

Stroncij proizvodi se redukcijom stroncijskoga oksida s magnezijem ili elektrolizom staljenoga $SrCl_2$ ili pak pretvorbom natrijskoga amalgama (pomoću koncentrovane rastopine $SrCl_2$) u stroncijski amalgam. Destilacijom u struji vodika raspada se stroncijski amalgam na stroncij, koji zaostaje i na živu, koja prekapljuje.

Stroncij je žućkasta žilava kovina, koja vodu rastvara na običnoj temperaturi.

Spojevi stroncija.

Stroncijski oksid, SrO (stroncijan) dobiva se žarenjem $SrCO_3$ (do bijele žare), a lakše žarenjem nitrata: $Sr(NO_3)_2 = SrO + 2\,NO_2 + O$. To je sivkasto bijela tvar, koja se s vodom pretvori u $Sr(OH)_2$ uz razvijanje znatnih množina topline.

Stroncijski hidroksid, $Sr(OH)_2$ dobiva se žarenjem $SrCO_3$ u struji vodika ili gašenjem stroncijskoga oksida. U vodi se topi lakše nego $Ca(OH)_2$. Iz ove rastopine ledi se $Sr(OH)_2 . 8\,aq$.

Stroncijski hidroksid tvori sa sladorom teško topive spojeve (saharate), stoga se upotrebljava u tvornicama sladora. (U žari se tali i prelazi u oksid.)

Stroncijski sulfat, $SrSO_4$. Ruda celestin izomorfna je s anhidritom. Stroncijski se sulfat topi u vodi teže nego kalcijski sulfat, stoga rastopina sadre taloži iz topivih *Sr* spojeva bijeli talog od stroncijskoga sulfata.

Stroncijski nitrat, $Sr(NO_3)_2$ proizvodi se rastapanjem stroncijskoga karbonata u dušičnoj kiselini. $Sr(NO_3)_2$ lako se topi u vodi, u alkoholu se ne topi (razlika od $Ca(NO_3)_2$).

Upotrebljava se za proizvađanje *SrO*, a u pirotehnici za crvene vatre.

Stroncijski karbonat, $SrCO_3$ nalazi se u prirodi kao stroncijanit. Taloženjem koje stroncijske soli s alkalikarbonatom dobiva se bijeli talog, koji se u vodi pomoću ugljične kiseline rastopi s istoga razloga, kano i kalcijski karbonat.

Reakcije na stroncijske spojeve. Purpurna boja, kojom svi stroncijski spojevi bojadišu plamen, najkarakterističnija je njihova reakcija. Vlažnim putem prepoznaju se *Sr* spojevi po netopivosti karbonata i sulfata. (Za taloženje sulfata uzima se sadrena voda.)

Barij, Ba = 137·37.

Najvažnije rude što sadrže barij jesu witherit, $BaCO_3$ i barit, $BaSO_4$.

Budući da je barit češći, služi on za dobivanje svih barijskih spojeva. U tu se svrhu reducira barit na barijski sulfid, a iz njega se proizvode soli pomoću dotičnih kiselina.

Svi su topivi barijski spojevi otrovni.

Barij se proizvodi elektrolizom barijskoga klorida ili redukcijom oksida onako kao i stroncij t. j. sa *Mg*. Na zraku se on lako oksidira, a vodu rastvara energično kod obične temperature.

Spojevi barija.

Barijski oksid, BaO bijela je tvar, koja se dobiva jakim žarenjem nitrata[1]). Ugrije li se do slabo crvenoga usijanja (500°), prima iz uzduha kisik i spoji se s njime u BaO_2. Žari li se barijski superoksid jače, prelazit će opet u BaO (Dobivanje *O* iz uzduha). Barijski superoksid je izlazište za dobivanje vodičnoga superoksida i kisika iz uzduha.

Barijski oksid spaja se s vodom uz razvijanje velikih množina topline u lako topivi barijski hidroksid.

---

[1]) Barijski karbonat rastvara se savršeno tek kod 1450°.

Barijski hidroksid, $Ba(OH)_2 . 8\,aq$ ledi se iz svoje vodene rastopine baritne vode, koja reagira očito lužnato. Na zraku se rastopina zamuti, jer privlači CO_2. Stoga razloga služi barijski hidroksid za određivanje CO_2.

Naveliko se proizvodi $Ba(OH)_2$ rastvorbom usijanoga $BaCO_3$ pomoću vodenih para:

$$BaCO_3 + H_2O = (BaOH)_2 + CO_2.$$

Barijski sulfid, BaS je bijela netaljiva tvar, koja se svijetli naranča-sto u mraku, ako je prije bila izvrgnuta sunčanoj svjetlosti (1603., Bolonjski svijetleći kamen). U vodi se topi, ali se djelomice rastvara. *S* kiselinama daje barijske soli.

Barijski klorid, $BaCl_2$ proizvodi se rastapanjem barijskoga sulfida ili karbonata u solnoj kiselini. Ledi se s 2 molekula lečane vode u rombijske listiće, koji se u vodi tope, a u alkoholu se ne tope. Jak je otrov. Upotrebljava se u analitičkoj kemiji i za pripremu permanentnoga bjelila.

Barijski sulfat, $BaSO_4$ nalazi se u prirodi kao težac ili barit, od kojega se proizvode ostali barijski spojevi.

Taloženjem rastopine barijske soli sa sumpornom kiselinom ili kojim topivim sulfatom, dobiva se sitan, težak bijeli prašak, koji nije topiv ni u vodi ni u razblaženim kiselinama (topi se u konc. H_2SO_4). Taj se prašak upotrebljava pod imenom permanentno bjelilo osobito kod štampanja tapeta.

Barijski nitrat, $Ba(NO_3)_2$ dobiva se rastapanjem BaS u HNO_3. Upotrebljava se za dobivanje barijskoga oksida i hidroksida, kao reagens u analit. kemiji, a u pirotehnici za zelene vatre. On je otrovan:

$$Ba(NO_3)_2 = BaO + 2\,NO_2 + O.$$

Barijski karbonat, $BaCO_3$ u prirodi se nalazi kao ruda witherit (izomorfan s aragonitom i stroncianitom).

Taloženjem rastopine barijskoga klorida ili nitrata s alkalikarbonatom dobiva se nježan bijeli prašak od $BaCO_3$, koji se upotrebljava u analitičkoj kemiji i za trovanje miševa.

Reakcije na barij. Barijski spojevi bojadišu plamen žuto zeleno. Spektar se sastoji od više zelenih, jedne narančaste i jedne žute crte. S karbonatima alkalija i amonija slažu topive soli barija bijel u kiselinama topiv talog od $BaCO_3$, a sa sumpornom kiselinom i topivim sulfatima bijel u kiselinama netopiv talog od $BaSO_4$ (sadrena voda taloži odmah bijel talog). Silicijska fluorovodična kiselina daje sa solima barija sluzav talog od barijskoga silicijskoga fluorida ($BaSiF_6$).

Pregled hrpe zemnih alkalija.

Berilij i magnezij tvore s kalcijem, stroncijem i barijem s jedne strane, a s cinkom, kadmijem i živom s druge strane grupu II.

periodičkoga sistema. U bližem su srodstvu sa *Ca*, *Sr*, *Ba*, pa se stoga svih tih pet kovina zovu zemnoalkalne kovine, jer se njihovi oksidi odavna zovu „alkalne zemlje“.

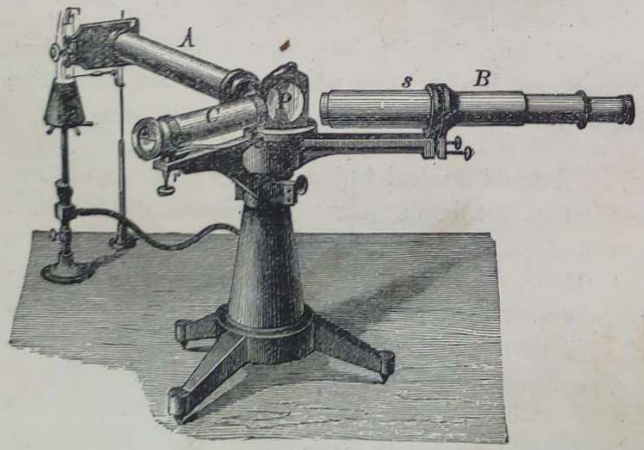
Najmanju atomnu težinu ima berilij, a razmjerno i najmanju sličnost s ostala četiri elementa. To je analogna pojava, kao ona s litijem u hrpi I. Kako litij nekim svojstvima (teška topivost $LiCO_3$ i fosfata) naginje na II. hrpu, tako berilij opet naginje na III. hrpu (Al).

Uz veliku srodnost nalazimo opet usporedo sa porastom atomne težine stupnjevito mijenjanje svojstva. Topivost hidroksida, koji su još jake osnove, raste s atomnom težinom, topivost sulfata pada u istom smjeru. Karbonati i hidroksidi rastvaraju se u žari to lakše, što je manja atomna težina onoga elementa, koji se nalazi u karbonatu. Svojstva tih kovina još sjećaju na svojstva alkalnih kovina.

Sve su kovine II. hrpe dvovalentne, vodu sve teže rastvaraju kod obične temperature, na suhu se zraku gotovo ne promijene, žarene sagore jakom svjetlosti. Oksidi se s ugljenom ne mogu reducirati. Karbonati i fosfati, a djelimice i sulfati, ne tope se u vodi.

Spektralna analiza.

Pušta li se svjetlost, koja izlazi od bijelo usijane krutine ili tekućine kroz staklenu prizmu, to će se nakon izlaska iz prizme pojaviti namjesto bijele svjetlosti šarena pruga svjetlosti, u kojoj slijede redom crvena, narančasta, žuta, zelena, modra i ljubičasta boja (Newton, god. 1666.). Tu prugu ili vrpcu zovemo „spektar“. Taj je spektar kontinualan. On se mijenja temperaturom, ali je za sve krutine i tekućine isti, kada su one bijelo usijane.



Sl. 85.

Bitni je dio spektroskopa prizma. U plamenu *F* usija se na uški od platine nešto soli. Plamen se bojadiše, a bojadisana svjetlost prolazi kroz uzan otvor (pukotinu) na kraju cijevi

Drugo ćemo opaziti, ako motrimo svjetlost, koja dolazi od usijanih plinova. Spektar je sada na manje ili više mjesta prekinut, a tim postaje karakterističnim za dotičnu supstanciju (Bunsen i Kirchhoff, god. 1860.).

Za motrenje spektra služe spektralni aparati (Sl. 85.) (spektroskopi i spektrometri).

periodičkoga sistema. U bližem su srodstvu sa *Ca*, *Sr*, *Ba*, pa se stoga svih tih pet kovina zovu zemnoalkalne kovine, jer se njihovi oksidi odavna zovu „alkalne zemlje“.

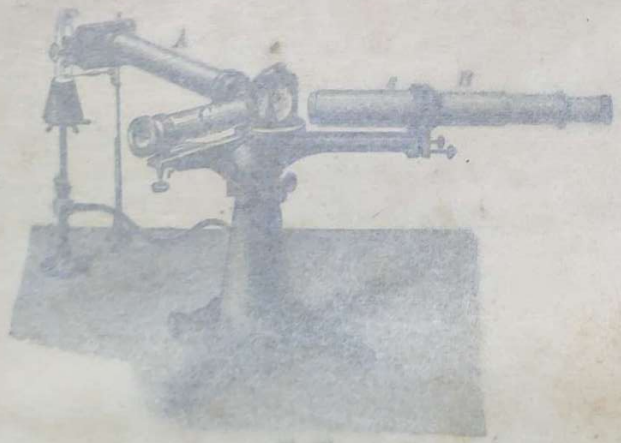
Najmanju atomnu težinu ima berilij, a razmjerno i najmanju sličnost s ostala četiri elementa. To je analogna pojava, kao ona s litijem u hrpi I. Kako litij nekim svojstvima [illegible] (*LiCO*$_3$ i fosfata) naginje na II. hrpu, tako berilij opet naginje na III. hrpu [illegible].

Uz velike [illegible] atomne težine [illegible] su još jake osnove, [illegible] u istom smjeru. Karbonati i [illegible] manja atomna [illegible]. Svojstva tih kovina [illegible].

[illegible] vodu sve teže rastvaraju kod [illegible] ne promijene, žarene sagore [illegible] reducirati. Karbonati i fosfati, a [illegible].

[illegible]

[illegible] ili tekućine kroz [illegible] namjesto bijele [illegible] crvena, narančasta, [illegible] (Newton, god. 1666.). Tu prugu ili [illegible] „spektar“. Tai je spektar kontinualan. On se mijenja tem[illegible] kada su one bijelo usijane.

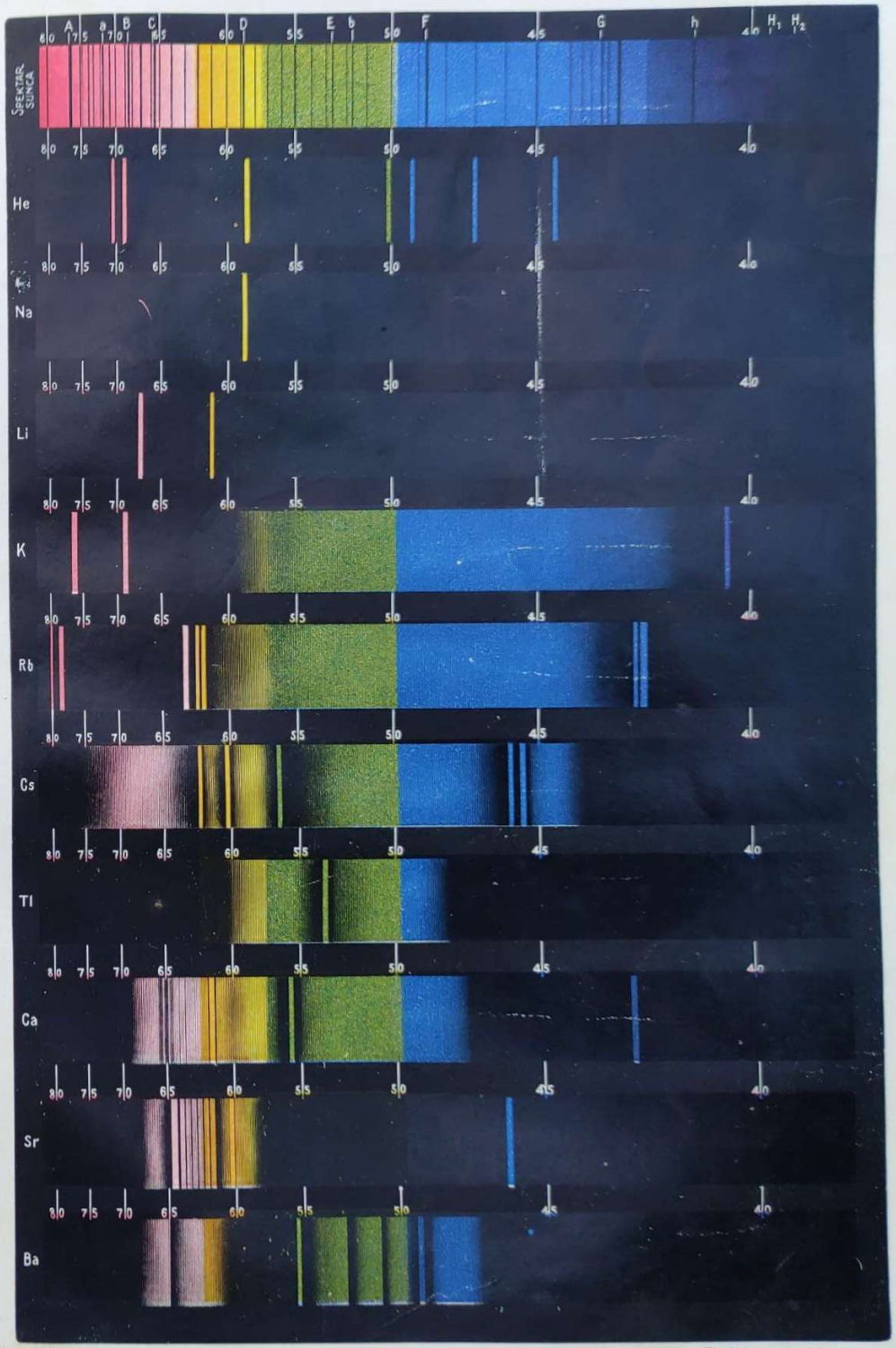


Sl. 85.

Drugo ćemo opaziti, ako motrimo svjetlost, koja dolazi od usijanih plinova. Spektar je sada na manje ili više mjesta prekinut, a tim postaje karakterističnim za dotičnu supstanciju (Bunsen i Kirchhoff, god. 1860.).

Za motrenje spektra služe spektralni aparati (Sl. 85.) (spektroskopi i spektrometri).

Bitni je dio spektroskopa prizma. U plamenu *F* usija se na uški od platine nešto soli. Plamen se bojadiše, a bojadisana svjetlost prolazi kroz uzan otvor (pukotinu) na kraju cijevi



Tisak kr. zem. tiskare.

A u kojoj su leće, koje podavaju zrakama svjetlosti smjer. Te zrake padaju na prizmu i motre se nakon izlaska pomoću okularnih leća u cijevi *B*. (Leće su potrebne, da se dobiva oštra slika otvora.) U cijevi *C* nalazi se milimetarna skala, koja se refleksijom od prizme također pojavlja u okularu *B*. Pomoću te skale mogu se odrediti posve točno mjesta, na kojima se pojave šareni, svjetli dijelovi spektra.

Pokus: Metnemo li u plamen zrno kuhinjske soli, obojit će se on žuto, a u spektroskopu vidimo jednu žutu crtu na mjestu, koje možemo odrediti pomoću skale. Velimo, da se spektar *Na* sastoji od jedne žute crte. Spektri nekih drugih elemenata sastoje od više crta. (Vidi spektralnu tablu).

Budući da su za motrenje spektra dovoljne vanredno malene količine hlapive tvari, a rezultati su ipak posve pouzdani, to je ispitivanje spektra jedno od najvažnijih pomagala u kemijskom istraživanju.

Odmah iza uvedenja spektralne analize otkrili su se elementi rubidij i cezij, a kasnije i drugi.

Kovine, koje ne hlape lako, mogu se spektralno ispitati tako, da se ispita svjetlost električne iskre, koja preskače između dvije kuglice ili pločice, koje su načinjene iz dotične kovine. I žarenje u električnom luku dovest će često do cilja. Spektri usijanih plinova mogu se motriti tako, da se cijevi pune veoma razrijeđenim plinovima, kroz koje će skočiti električna iskra (Geislerove, Plückerove ili Hittorfove cijevi). Najbolje se spektri istražuju u njihovim fotogramima.

Sa spektralnom analizom razvila se posve nova grana kemijskoga istraživanja — astronomijska kemija. Astronomijski način kemijskoga istraživanja osniva se na optičkom zakonu (Kirchhoff, god. 1860.), da usijan plin apsorbira upravo one zrake svjetlosti, koje sam izašilje. Nalazi li se dakle usijana krutina ili tekućina, koja daje kontinualan spektar iza usijanoga plina, to se u tome neprekinutom spektru pojavljuju tamne pruge na onim mjestima, na kojima bi se imao pojaviti spektar onoga plina. Takov se spektar zove „apsorpcioni spektar“. Apsorpcioni je spektar na pr. spektar sunca, pa je Frauenhofer (god. 1817.) upozorio na tamne linije i pruge u sunčanom spektru. Određivanjem tih tamnih pruga možemo odrediti one plinove, koji su prouzročili to izgašavanje. Analogno vrijedi i za spektre ostalih svemirskih tjelesa, tako da možemo pomoću spektralne analize odrediti kemijski sastav svih užarenih svemirskih tjelesa.

Jedinstvo materije.

Grčki su filozofi učili, da se sve tvari sastoje od jedne te iste pramaterije i da razlika između pojedinih tvari postaje samo zbog različitog nareda i oblika najmanjih čestica te pramaterije.

Kasnije uveo je Boyle današnji pojam elementa kao tvari, koja se dalje rastaviti ne može.

Budući da je broj elemenata postao sve veći, potisnuta je misao pramaterije, ali nije zabačena, jer se vazda naglašavalo, da su elementi tek uvjetno dalje nerazdjeljive tvari. Ta je zamisao opet oživjela otkrićem pe-

riodičnoga sustava, jer je periodički povrat svojstava elemenata dopustio tumačenje, da su elementi polimeri[1]) neke općene pramaterije.

Daljni poticaj na razmišljanje o djelivosti atoma dala je spektralna analiza. Poznato je, da se spektri mnogih elemenata sastoje od pojedinih crta. Gibanjem atoma postaju titraji svjetlosti određene duljine vala, koji tvore pojedine linije spektra. Budući da je spektar mnogih elemenata kompliciran, morali bi atomi izvoditi veoma komplicirana gibanja. Namjesto toga nevjerojatnoga tumačenja postavljena je jednostavnija *hipoteza, da te spektralne linije* svojim titrajima *ne proizvode atomi kano cjeline*, nego sitnije njihove sastavine.

Najnovija fizička istraživanja potvrdila su mnijenje, da se *atomi mogu cijepati na još mnogo sitnije čestice*, koje su od prilike 2000 puta manje od atoma vodika.

Te čestice, koje su nabite negativnom elektricitetom, zovu se **elektroni.**

Istraživanje tako zvanih katodnih zraka, koje postaju, kada kroz prostor, u kojemu je veoma razrijeđeni plin, izbija inducirana električna struja, dovelo je do tumačenja, da se *od katode odbijaju negativno nabite čestice* (elektroni), koje jure brzinom od više tisuća kilometara u 1″.

Katodne zrake dakle nijesu drugo, no struja elektrona.

Kako je gore spomenuto, uspjelo je odrediti masu etektrona kao $^1/_{2000}$ jednoga atoma vodika. Elektroni ostaju jednaki, kakav god plin uzeli, i kakve god bile elektrode. Stoga možemo zamisliti, da su se kod tih pokusa zaista atomi razišli na čestice pramaterije. Do istih zaključaka dolazimo promatranjem svojstava radioaktivnih elemenata.

Radioaktivni elementi.

Bequerel je našao, da iz elementa urana izlazi osobita vrsta zrakâ, koje naše oko ne vidi, premda one djeluju na fotografsku ploču. Te se zrake šire upravnim smjerom, ali se ne lome i ne reflektiraju. Prolaze li one uzduhom ili kojim drugim plinom, postat će ti plinovi vodiči elektricitete. (Oni se ioniziraju.)

Malo se zatim naišlo na nenadanu činjenicu, da ruda uranski smolinac mnogo intenzivnije djeluje na uzduh i na fotografsku ploču, nego uran sam, premda u toj rudi imade tek 50% urana.

Supruzi Curie pokazali su, da te osobite vrste zraka izlaze iz nekih veoma rijetkih elemenata, koji su na pr. primiješani uranu u smolincu, ali ih imade i u nekim drugim rudama.

Sposobnost ispuštanja tih osobitih zraka zove se radioaktivitet, a elementi, koji te zrake ispuštaju, zovu se radioaktivni elementi.

Najpoznatiji između radioaktivnih elemenata je **radij**, koji je veoma srodan bariju, a rastavlja se od njega frakcioniranom kristalizacijom bromida.

[1]) Mnogostručnjaci.

Spektroskopom može se vidjeti, da li je radijski bromid čist.

Radioaktivitet čistoga $RaBr_2$ veći je milijun puta od radioaktiviteta urana.

Soli se radija svijetle u tamnom prostoru i čine da mnoge tvari počinju fluorescirati[1]).

Elektrolizom rastopine $RaCl_2$ dobiven je radijski amalgam, a destilacijom toga amalgama u struji vodika može se istjerati iz njega živa, pa ostaje radij sam.

Radij je bijela sjajna kovina, koja se tali oko 700° C. Vodu brzo rastvara.

Osim urana i radija radioaktivni su još: polonij, aktinij, ionij i radiotor.

Zrake, što izlaze iz radioaktivnih elemenata trovrsne su. Zovu ih α, β i γ zrake. Najviše izbija α zrakâ. Te su nalik na zrake, što izlaze iz Crookesove cijevi sa katode, ako je ona rupičava, a zovu se kanal zrake. Njihov je smjer širenja protivan onomu katodnih zrakâ. To je struja materijalnih čestica, veličine kano atom vodika, koje su nabite pozitivnom elektricitetom[2]). β zrake su katodne zrake velike brzine. Te zrake sastoje od negativnih elektrona, dakle također od materijalnih čestica. γ zrake su analogne Röntgenovim zrakama. To su njihaji etera.

Izbijanje (α i β) zrakâ iz radija kazuje nam, da se kod obične temperature i običnoga pritiska, to jest uz prilike, koje sada vladaju na površini naše zemlje, *atomi radija raspadaju.*

Kod toga se raspada stvaraju znatne množine topline[3]). Raspada li se 1 *g* radija, razvijat će se $^1/_4$ milijun puta više topline, nego li se razvija kod tvorbe 1 *g* vode.

Poradi toga raspadanja *induciraju* (rastopine) *soli radioaktivnih elemenata u svakome tijelu,* što se njima približi privremeno *radioaktivitet*, to jest od tih tjelesa izbijaju tada zrake, kano od radija samoga.

Rutherford našao je, da od radioaktivnih elemenata izlazi struja, koju on zove emanacija. Zrake, što izlaze od induciranih radioaktivnih tvari, proizvodi su rastvorbe emanacije. Ta je emanacija plin, koji pokazuje sva svojstva dragih plinova. Ramsay zove emanaciju radija niton.

Niton je elemenat, koji se kod — 62° C pretvori u tekućinu gustine 5.

Emanacija i inducirani radioaktivitet prijelazna su stanja do potpunoga raspada atoma radija u prije spomenute tri vrste zrakâ, ali uz njih nastaju još i drugi proizvodi.

Ramsay i Soddy dokazali su, da se rastvorbom radija stvara helij.

Od elementa radij s atomnom težinom 226·4 postaje elemenat helij s atomnom težinom 3·99.

Radioaktivne tvari karakterizirane su t. zv. poloviČnom konstantom ili vremenom, za koje se intenzitet izbijanja zrakâ snizi na polovicu isprvične vrijednosti. Polovična konstanta radija na pr. iznosi 1760 godina. To znači, da se radij doduše raspada, ali da zato

[1]) Na pr. dijamant, koji se tako razlikuje od imitacija.

[2]) Po novijim istraživanjima sastoje se one od atoma helija.

[3]) 1 *g* radija razvija na sat 118 kal.

*

neprestano opet nastaju nove množine radija, jer inače na našoj zemlji već odavna ne bi bilo radija. I zaista se našlo, da *radij nastaje* (raspadom) *pretvorbom elementa uran*[1]).

Rastvorbom urana postaje radij, a prijelazno se stvara ionium, koji je nalik toru.

Radioaktivne tvari utječu na mnoge kemijske reakcije. (Pretvorba kisika u ozon, običnoga fosfora u crveni, rastavljanje vode i t. d.) One djedjeluju i fiziološki. (Opekline na koži, radioterapija.)

Radioaktivitet nije u prirodi vezan na rude, koje sadrže urana ili tora; u tragovima su radioaktivne tvari veoma raširene. U morskoj vodi našlo se tragova tih tvari, a mnoge mineralne vode, osobito one, što se uzdižu iz većih dubina, sadrže emanaciju radija.

Pokusima se našlo, da se uran mnogo polaganije raspada nego li radij. Vjerojatno je, da imade elemenata, koji se raspadaju još sporije nego li uran.

Na ovdje spomenutim i drugim činjenicama temelji se hipoteza, da *ne ima bitne razlike između radioaktivnih i ostalih elemenata. Svi se atomi elemenata raspadaju*, ali raznom brzinom. Neki se raspadaju tako polagano, da mi taj raspad opaziti ne možemo.

Koliko je dosada poznato, *nijesu radioaktivne pretvorbe povratne. One dovode do posvemašnjega raspada svih tvari u pramateriju, iz koje je nekada stvoren vaskoliki svijet.*

---

3. Elementi skupine aluminija.

Aluminij, Al = 27·1.

Samorodna aluminija nema u prirodi, ali je u spojevima iza kisika i silicija najraširenija elemenat.

Najvažniji su njegovi prirodni spojevi silikati, koji su glavne sastojine mnogoga kamenja. Tako je ortoklas ili kalijski glinenac *($KAlSi_3O_8$)* važan sastavni dio granita, rulje i porfira. Drugi su dupli silikati: tinjac, granat itd. Trošenjem tih ruda postaju razne vrste gline.

Kao oksid, Al_2O_3 pojavljuje se aluminij u korundu; kao hidroksid, $Al(OH)_3$ u hidrargilitu; a kano anhidroksid u boksitu, $AlO(OH)$; sulfati su aluminit i alunit, a dupli je fluorid ruda kriolit ($3\,NaF \cdot AlF_3$.).

Aluminij je prvi proizveo Wöhler g. 1827.:

$$AlCl_3 + 3\,Na = Al + 3\,NaCl.$$

G. 1854. je St. Claire Deville naučao tehničko dobivanje. Taj je metod ostao u porabi do zadnjih godina, pa budući da je bio skup[2]), težilo se za drugim metodima.

[1]) Rastopine uranilnitrata sadrže nakon 3 godine radija.

[2]) 1 *kg Al* stajao je još g. 1855. *K* 1200; g. 1890. bila je cijena 1 *kg K* 16, a g. 1900. *K* 2.40.

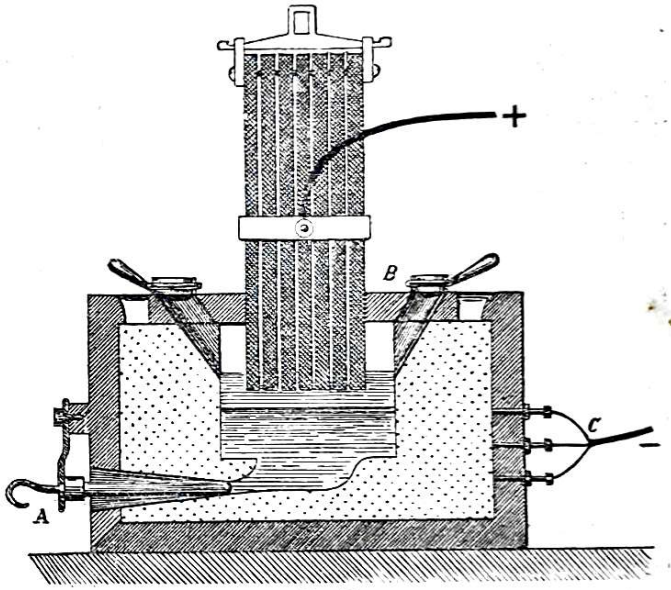
Prvo je nastojanje išlo za tim, reducirati prirodne aluminijske okside, ali su svi pokusi ostali bez uspjeha poradi velike množine energije, koja je potrebna za tu redukciju.

Kada *Al* sagori na Al_2O_3 razvija svakih 27 *g* aluminija sa 24 *g* kisika 380.200 kalorija. Iz toga slijedi, da su za rastavljanje toga spoja potrebne ogromne količine energije.

G. 1886. uspjelo je braći Cowles uporabom električne peći proizvesti onu visoku temperaturu, koja je potrebna za redukciju Al_2O_3 s ugljenom, ali se kod toga oslobođeni aluminij odmah sastavi s ugljenom u karbid, pa se ta metoda više upotrebljava za dobivanje slitina s aluminijem tako, da se osim ugljena stave u peć još i dotične kovine.

Čisti aluminij proizveo je iz oksida Héroult g. 1889. On upotrebljava vrućinu električne peći za talenje oksida, pa onda taj staljeni oksid podvrgne elektrolizi. Najzgodnije je uzeti kao elektrolit rastopinu aluminijskoga oksida u kriolitu.

Na sl. 86. vidi se uređenje Heroultove peći, kako se upotrebljava u tvornici aluminija u Neuhausenu na Rajni. Peć sama sastoji od ugljenih ploča, koje su vezane željeznim okvirom. Pozitivna elektroda sastoji od više ugljenih štapova ili je valj od ugljena, a kao katoda služi peć sama. Pomoću struje (10.000 amp.) stali se u peći ponajprije kriolit, a onda se dodaje Al_2O_3, koji je umjetno priređen iz aluminata (rude boksita). Kovina se od vremena do vremena ispušta kod *A*, a kisik tvori s ugljenom *CO*, koji izlazi i sagori. Na otvore *B* mogu se dodavati nove množine oksida i tako se radi neprekinuto.



Sl. 86.

G. 1907. producirano je u svemu 19.800 tona aluminija.

Aluminij je poput kositera bijela, veoma sjajna kovina, koja se (osobito lako oko 100°) dade mehanički izraditi na ploče, žice i rastanjiti na listiće. Tvrdoća ovisi o načinu obrađivanja. Lijevani komadi pokazuju tvrdoću srebra, kovani komadi imadu tvrdoću kovkoga željeza.

Aluminij se ne mijenja uz običnu temperaturu ni na suhu ni na vlažnom zraku, pa i kod visoke temperature oksidira se tek onda, kad je sitno razrijeđen, jer inače čuva oksid koji je na površini tvoren, kovinu od dalje oksidacije. Listići aluminija izgore na uzduhu žarkom svjetlosti. Aluminij se tali kod 700°. Aluminij u komadima djeluje na vodu tek u crvenoj žari, aluminijski prašak rastvara vodu polako već kod 100°. Aluminij se rastapa lako u solnoj kiselini, u dušičnoj se kiselini ne topi, a u sumpornoj kiselini onda, kad je gusta.

U vodenim rastopinama KOH ili $NaOH$ topi se aluminij; tu nastaju aluminati:

$$Al + KOH + H_2O = Al \overset{O}{=} _{OK} + 3\,H.$$

Aluminij se upotrebljava za nakitne predmete i za kuhinjsko posuđe[1]). Poradi svoje male specifične težine (2·6) služi za mnoge fizikalne (mali utezi) i kirurgijske sprave.

Aluminijske slitine mnogo se upotrebljavaju. Magnalij je slitina sa (6—30%) magnezija. Dade se izgladiti do velikoga sjaja (kovinska zrcala) i mehanički obraditi (poluge analitičkih tezulja). Aluminijska bronza (90% Cu i 10% Al) lako se tali, veoma je čvrsta, a po boji i sjaju slična je zlatu. Aluminijski amalgam rastvara vodu kod obične temperature.

U novije se vrijeme iscrpljuje tehnički veliki afinitet aluminija naprama kisiku. Kada se taljeni čelik izlije u forme, dodaju se male količine aluminija. Tim bude čelik gust, bez šupljinica, a aluminij se djelomice kano oksid nakupi na površini (odreže se cirkularnom pilom).

Velike množine topline (ca 400.000 kal), koje se razvijaju kod izgaranja aluminija, upotrebljavaju se po Goldschmidtu za svarivanje željeza ali i za redukciju teško taljivih kovina, na pr. kroma itd. (Aluminotermija).

4 *g* suhoga aluminijskog praška (ili pilovine) i 12 *g* praška željeznoga oksida utisne se u heski lonac debelih stijena. U smjesu se zatakne žica od magnezije[2]), koja se upali. Uz sijevanje iskara sagori Al na račun kisika iz Fe_2O_3, a reducirano se željezo može iz lonca izliti i magnetom dokazati. (Pokus.)

Spojevi aluminija.

Aluminijski oksid, Al_2O_3. Aluminijski oksid nalazi se u prirodi u rudi korund. Odlike korunda jesu: rubin (kromom crveno obojen), safir (kobaltom modro obojen) i smirak.

Umjetno se proizvodi kristalizirani Al_2O_3 taljenjem smjese aluminijskoga fluorida sa bornim trioksidom (umjetni rubini i safiri), ili taljenjem amorfnoga Al_2O_3 sa PbO u heskom loncu. Tu nastaje olovni aluminat, iz kojega SiO_2 lonca izluči Al_2O_3 u kristalima. (Uz dodatak $K_2Cr_2O_7$ dobiva se rubin, sa Co — safir.)

Amorfni aluminijski oksid proizvodi se žarenjem njegova hidroksida. To je bijel prah, koji se topi u kiselinama, sve dok nije bio u jakoj žari. U jakoj žari postaje tvrd kao korund (9), ne topi se u kiselinama, a tali se tek u plamenu praskavca.

Aluminijski hidroksid, $Al(OH)_3$ nalazi se u prirodi kao ruda hidrargilit.

[1]) *U kuhinjskom suđu iz aluminija ne smiju se kuhati slane rastopine (rastopine klorida), ako su nazočne slobodne kiseline ma i organičke (octena, mliječna kiselina itd.).*

[2]) *Ona čini držak kuglice od $KClO_3$ i Mg praška.*

Miješanjem rastopine koje aluminijske soli s amonijakom (amonijskim hidrosulfidom ili karbonatom) pada drhtaličast amorfni talog aluminijskoga hidroksida, koji u vodi nije topiv, ali se topi lako u kiselinama i u lužinama.

Aluminijski hidroksid topi se i u rastopini aluminijskoga klorida. Dijaliziramo li tu rastopinu, dobit ćemo koloidalni aluminijski hidroksid.

Gubitkom vode prelazi $Al(OH)_3$ u anhidrokside:

U prirodi se nalazi anhidroksid $Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ u rudi boksit.

Žari li se aluminijski hidroksid, prelazi u rožnati oksid:

$$2\,Al(OH)_3 - 3\,H_2O = Al_2O_3.$$

Aluminijski hidroksid veoma je slaba baza; s ugljičnom i sumporovodičnom kiselinom ne daje soli, a sve rastopine aluminijskih soli reagiraju kiselo, jer je poradi hidrolitičnoga djelovanja vode uvijek neki mali dio soli rastavljen na aluminijski hidroksid i slobodnu kiselinu.

S nekim organskim bojama daje $Al(OH)_3$ bojadisane taloge (lak boje).

Boje, koje se same po sebi ne učvrste na tkanju, mogu se pomoću aluminijskoga hidroksida trajno učvrstiti. Treba samo tkanje prvo namočiti u rastopinu koje aluminijske soli (močilo) a onda u rastopinu boje.

Pokus: Bijelu pamučnu tkaninu zamočimo prvo u rastopinu stipse, a onda u rastopinu fernambukova ekstrakta.

Aluminati. Dodajemo li rastopini aluminijskoga klorida natrijske ili kalijske lužine, nastat će talog od $Al(OH)_3$. Taj se talog topi u višku lužine:

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + H_2O$$
$$Al(OH)_3 + 3\,NaOH = Na_3AlO_3 + 3\,H_2O.$$

Prelije li se aluminij s lužinom, rastopit će se u njoj, a uza to se razvija vodik (kano kod rastapanja u kiselini):

$$Al + 3\,KOH = K_3AlO_3 + 3\,H.$$

Ispare li se tako dobivene rastopine, zaostat će nejasni kristali od tvari, koje su slične solima. Te soli zovemo aluminati. Dodajemo li rastopini aluminata solne (ili ugljične) kiseline, nastat će talog, koji je aluminijski hidroksid:

$$2\,Na_3AlO_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,Na_2CO_3.$$

Aluminijski se hidroksid vlada naprama jakim osnovama kao kiselina, jer tvori s njima aluminate.

Aluminijski hidroksid može se dakle vladati kao (veoma) slaba baza i kano veoma slaba kiselina.

Na tim svojstvima aluminijskoga hidroksida osniva se njegovo dobivanje naveliko iz boksita. Boksit je zapravo feri aluminat (anhidroksida $H_4Al_2O_5$). Taljenjem sa sodom daje natrijski aluminat: $Fe_4(Al_2O_5)_3 + 3\,Na_2CO_3 = 6\,NaAlO_2 + 2\,Fe_2O_3 + 3\,CO_2$;

$$2\,NaAlO_2 + 3\,H_2O + CO_2 = 2\,Al(OH)_3 + Na_2CO_3.$$

Aluminijski hidroksid služi za proizvođenje aluminija naveliko.

Aluminijski klorid, $AlCl_3$. Aluminij i aluminijski hidroksid tope se u solnoj kiselini. Zari li se aluminij (ili smjesa od Al_2O_3 i C) u struji klora ili klornoga vodika, dobiva se suhi $AlCl_3$ kano bijela lako hlapiva tvar,

koja se na zraku puši, a u vodi se topi uz razvijanje topline. Isparivanjem rastopine dobiva se uleđeni aluminijski klorid $AlCl_3 + 6\,aq$. Iz ove soli ne može se dobiti sam $AlCl_3$, jer se on grijanjem raspada:

$$2\,AlCl_3 + 3\,H_2O = Al_2O_3 + 6\,HCl.$$

Gustoća para odgovara iznad 760° kemijskoj formuli $AlCl_3$ a do 440° formuli Al_2Cl_6.

Pokus: U staklenoj ili porculanskoj cijevi ugriju se blanjavine od aluminija, a preko njih se vodi u umivaljkama osušeni klorni vodik. U predlošku sublimira bijela kristalna masa od $AlCl_3$.

Suhi aluminijski klorid služi kod sinteze organskih spojeva.

Natrijski aluminijski fluorid, Na_3AlF_6 nalazi se u prirodi kano ruda kriolit u Grenlandu i u Kanadi. Od kriolita se pravi soda, fluorni vodik i aluminij; on se upotrebljava i u staklarstvu: $Na_3AlF_6 + 3\,CaO = Na_3AlO_3 + 3\,CaF_2$; $CaF_2 + H_2SO_4 = H_2F_2 + CaSO_4$ $2\,Na_3AlO_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = 3Na_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3$.

Aluminijski sulfat, $Al_2(SO_4)_3$ nalazi se u prirodi kano vlaknasta sô $Al_2(SO_4)_3 + 16\,aq$. Proizvodi se rastapanjem aluminijskoga hidroksida ili porculanače (kaolina) u sumpornoj kiselini. Ledi se u tanke poput sedefa sjajne listiće, koji se lako tope u vodi.

U trgovinu dolazi pod imenom koncentrirana stipsa, pa se namjesto stipse upotrebljava u bojadisarstvu kao močilo i za keljenje papirštine. Iz trgovačke robe dobiva se čista sô taloženjem koncentrirane rastopine sa žestom.

Celulozina vlakanca papirštine lijepe se obično vegetabilnim ljepilom, da se mastilo na gotovom papiru ne razlije. Kuhanjem kolofonija s rastopinom sode dobiva se smolasti sapun, koji se pomoću aluminijskoga sulfata pretvori u netopivi aluminijski sapun, a usto se hidrolizom mnogo smole opet oslobodi. Ta mlječina primješa se papirštini.

Stipsa ili kocelj (alumen[1]) $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 24\,aq$. Miješa li se koncentrirana rastopina aluminijskoga sulfata s rastopinom kalijskoga sulfata, izledit će se dvosô od kalijskoga i aluminijskoga sulfata kao sitan prašak.

Stipsu je poznavao već alkemista Geber. U prirodi se nalazi ruda alunit $(AlK(SO_4)_2 + Al(OH)_3)$, iz koje se prženjem i izluživanjem također može dobiti stipsa, a u istu svrhu služe stipsoviti škriljevci. To su hlapivim organskim tvarima proniknuti i tamno obojeni glineni škriljevi, u kojima je sitno razdijeljen pirit. Trošenjem pirita nastaje uz ferosulfat još slobodna sumporna kiselina, koja glinu škrilja pretvori u $Al_2(SO_4)_3$. Taj daje s kalijskim sulfatom stipsu.

Stipsa se ledi iz rastopine kod obične temperature u osmercima (kombinirani s kockom). U vodi se topi teško. Rastopina reagira kiselo, oslasna je i steziva ukusa.

Ugrije li se stipsa, stalit će se prvo u svojoj kristalnoj vodi, zatim će se nadimati, izgubiti kristalnu vodu i pretvoriti u rahlu žeženu stipsu. Užari li se, raspada se na K_2SO_4 i Al_2O_3, SO_2 i O.

Budući da se stipsa lako ledi i zbog toga se lako kemijski čista prirediti može, upotrebljavala se ona prije puno više, nego li sada u bojadisarstvu

[1]) Otuda ime aluminij.

kao močilo, za strojenje koža (bijeli čin), za keljenje papira itd. Sada se namjesto nje upotrebljava $Al_2(SO_4)_3$, budući je K_2SO_4 kod svih načina upotrebe suvišan i jer se sada i $Al_2(SO_4)_3$ može kemijski čist prirediti, ili namjesto nje služi kalijski aluminat. Stipsa se upotrebljava još u medicini, i za bistrenje nekih kapljevina.

U kalijskom aluminijskom sulfatu može se zamijeniti kalij s NH_4, Rb, Cs, Ag, $Fe^{\cdot}$, a aluminij sa Cr, $Fe^{\cdots}$, Mn, In i Ga, a da se ne promijeni lečani oblik nastalih dvosoli, koje su sve između sebe izomorfne.

Aluminijski silikati. Kamenje, što sastavlja zemaljsku koru, sastojalo se isprva od raznih silikata što alkalijskih, kalcijskih i magnezijskih, što aluminijskih i željeznih silikata, obično u dvosolima.

Najvažniji takovi prirodni dvostruki silikati jesu glinenci, tinjci, amfiboli, augiti, granati i dr. Polaganom rastvorbom pomoću vode i ugljične kiseline — trošenjem — prelaze alkalijski, kalcijski i željezni silikati napokon u topive karbonate, a kremična se kiselina djelomice oslobodi, dok magnezij ostaje djelomice, a aluminij posvema kano jednostavni hidrosilikat.

Aluminijski hidrosilikat, $H_4Al_2Si_2O_9$. Zemljaste bijele mase, koje postaju trošenjem silikatnoga kamenja, zovu se glina. Po kamenju, iz kojega je glina trošenjem postala i po stupnju čistoće, imade ona različita svojstva i razna imena. Glina se izluči kod trošenja u veoma sitnom razdjeljenju, pa je stoga tekuća voda sa primarnoga nalazišta lako sobom ponese i naslaže na mirnijim mjestima (sekundarno nalazište).

Kaolin ili **porculanača** nalazi se na mjestu, gdje se kamenje rastrošilo. Netopivi proizvodi trošenja nijesu se transportirali mehanički, tako da je aluminijski hidrosilikat izmiješan s raznom množinom kremena (sirovi kaolin).

Sirovi je kaolin bijel, mršav, hrapava opipa, u vatri se ne tali.

Ako su tekućice sobom ponijele i netopive proizvode trošenja i na putu ih izmiješale i sortirale, slaže se na mirnim mjestima plastična glina, koja je masna opipa. Na putu mogla je glina ostati gotovo sasvim sačuvana od primjesa, koje je čine taljivom. Onda je ona bijela i masna opipa i jedva se tali u vatri (plastična glina u užem smislu).

Često se plastičnoj glini na putu primiješaju sitno razdijeljeni vapneni i željezni spojevi, koji čine, da se ona u vatri tali. Tim nastaje lončarska glina, a ako se putem primiješa pijesak, željezni hidrati i organske tvari, nastaje ilovača.

Lapori postaju stvrdnućem smjese gline i vapnenačkoga praha.

Ultramarin. Ova lijepa modra boja proizvodila se do početka 19. stoljeća iz rude lazurita; danas se pravi žarenjem smjese od kaolina s natrijskim sulfatom i ugljenom bez pristupa uzduha. Tu postaje prvo zeleni ultramarin. On se pomiješa sa sumporom i pržI se uz neprestano miješanje. Tim prelazi u modri ultramarin.

Ultramarin je lijepa modra boja, koja se ne mijenja utjecajem uzduha i alkalija; ne topi se u vodi, kiseline ga rastvore razvijajući iz njega sumporni vodik.

Analiza ultramarina pokazuje, da u njemu imade *Al, Na, Si,* i *S*. Konstitucija njegova nije poznata. Obično se uzima, da je natrijski aluminijski silikat s polisulfidima natrija. Upotrebljava se u slikarstvu, za bojadisanje papira, sladora, rublja (u kojima se njim pokriva žućkasta boja).

Reakcije na aluminij. Topivi aluminijski spojevi daju s alkalijama, akalikarbonatima i hidrosulfatima pa s amonijakom bijel želatinozan talog od $Al(OH)_3$, koji se u lužinama topi, a ne topi se u višku amonijaka. Namoči li se isprženi aluminijski spoj s rastopinom kobaltnoga nitrata i pali s duhaljkom na ugljenu, nastat će modra boja. (Thenardovo modrilo.)

Glina i glinena roba.

Glina je zemljasta tvar, blaga, obično masna opipa; ona je ili bijela, sivkasta, sivkasto modra, ili žuta, smeđa ili crvenkasta. Glina je porozna i upija željno plinove, stoga izdaje duhu, ako na nju huknemo dahom. I vodu ona privlači, upija, ali je ne propušta (glina se lijepi za jezik). Glineni su slojevi neprobojni za vodu. Gusta koncentrirana H_2SO_4 pretvori glinu kod 250—300° C u $Al_2(SO_4)_3$ uz odlučivanje kremične kiseline.

Miješa li se glina s vodom, lebdit će ona dulje vremena u njoj, dok se krupnije primjesine brže slegnu; tako se dobiva muljena glina. Dok je glina vlažna, ona je plastična, to jest ona poprima razne oblike.

Sušimo li predmete, koji su izrađeni od vlažne gline, postat će tvrdi, njihov obujam će se smanjiti (glina se kupi ili zbjegava), jer mekanički primiješana voda izlazi. Oblik se kod toga sušenja ne mijenja. Osušena glina može se ponovno u vodi razmiješati i pretvoriti u plastično blato. Peče li se glina, stegnut će se ona ponovno[1]), jer sada prelazi hidrosilikat u silikat. Tim je u glini nastala kemijska promjena. Ona je tada tvrda kao kamen, ne da se više mrviti, s vodom više ne da plastično blato, s H_2SO_4 ne daje više $Al_2(SO_4)_3$, ali je postala porozna i sada propušta tekućine.

U jačoj žari vlada se glina različito prama tome, da li je čista ili nije.

Kaolin i čiste plastične gline ne tale se u vatri, nego tek u električnim pećima, lončarske gline tale se već u jakoj vatri, a ilovača se tali lako. Taljenje pospješuju primiješani vapneni i željezni spojevi, koji se u žari sastave u lako taljive silikate. Takove su gline obično obojene.

Glina je bitni sastavni dio svakoga kulturnog tla i podloga lončarskoj industriji ili keramici.

Već su najstariji narodi iscrpli plasticitet gline u praktične svrhe. Asirci, Egipćani i Perzijanci znali su već dogotoviti pocakljene glinene ploče. U Grčkoj je za vrijeme Perikla cvao keramijski obrt, pa je kasnije prenesen u Etruriju, a od Maura u Španiju.

Proizvođenje glinene robe osniva se na tome, da se glini u plastičnom stanju dade određeni oblik, onda se paljenjem taj oblik ustali. (Time glina

[1]) Katkada za 20%.

gubi plasticitet.) Kako je glina netaljiva, to se njezine čestice, kada se ona peče, slijepe (tajaju) međusobno samo slabo. Zato su predmeti, izrađeni od same gline trošni i porozni, nijesu dovoljno čvrsti, a nijesu neprobojni za vodu i druge tekućine. Posude, u kojima će se držati tekućine, moraju se stoga još pokriti staklastom prevlakom (glazurom): porozna glinena roba, ili se pore pečene gline (kaolina, plastične gline) ispune taljivom tvari (glinencem), koja se primiješa glini: neporozna glinena roba.

Neporozna ili gusta glinena roba.

1. **Porcelan.** Najsavršeniji taj keramijski proizvod izumjeli su Kinezi[1]), ali je sastav porcelanske mase i priprema porcelana za Evropu ostao tajnom, premda su Holandezi donijeli u Evropu već u 16. vijeku pojedine komade porcelana, dok nije god. 1709. uspjelo alkemisti Böttgeru da pronađe proizvodnju porcelana.

Fridrik August I. knez izbornik saski, dao je naime uloviti Böttgera, kada je dočuo, da je on u posjedu kamena mudraca, pa ga je prisilio, da mu napravi zlata. Radnje Böttgera dovele su do spoznaje svojstava saskoga kaolina (*Aue*), koji se dotada upotrebljavao samo u kožmetičke svrhe. Na anđeoskoj tvrđavi Meissen kraj Dresdena bude nato god. 1710. osnovana prva evropska tvornica porcelana. Brzo iza toga postale su ove svjetske tvornice porcelana: Porcelanska manufaktura u Sèvresu (kraj Pariza), Wedgewoodu (Engleska), Beču (god. 1718.) i Berlinu (god. 1750.) kao državni zavodi za gojenje toga umjetnog obrta.

Porcelanski predmeti sastoje obično od dva dijela, od porcelanske mase (crijepa) i od cakline (glazure).

Porcelanski crijep se dobiva paljenjem smjese kaolina i glinenca.

Kaolin se na bijelom usijanju jedva umekša, a ostaje porozan. Glinenac se kod te temperature tali, ispuni pore kaolina i čini porcelan neporoznim — gustim.

Da porcelanski predmeti u visokoj temperaturi ne izgube oblik, pomiješa se masi još kremeni prašak tako, da ona sastoji od 55% kaolina, 22·5% ortoklasa i 22·5% kremena. Površina je toga pečenoga crijepa hrapava i bez sjaja.

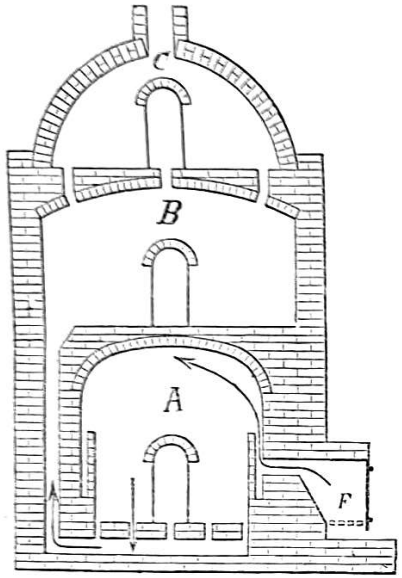
Da predmeti od porcelana budu ljepši i da se laglje očiste, pokriju se oni caklinom.

Caklina je po sastavu nalik masi, samo je dodano toliko kremena (i sadre), da postanu lakše taljivi silikati.

Sirovine za proizvođenje porcelana (kaolin, glinenac i kremen) posebno se pretvore u sitne praške. Kaolin se mulji vodom, glinenac se smrvi u stupi, melje pomoću granitnih točkova, koji se okreću u željeznoj zdjeli, a onda u mlinu s kuglama. Kremen se sažari, a onda usitni u sličnim strojevima. Usitnjeni se kremen i glinenac pomiješaju s glinenim muljem u već spomenutom omjeru.

[1]) Tamo je ta industrija cvala u 16. vijeku.

Vlažna se smjesa procijedi u cjedilima na komore, gnjete i ostavlja neko vrijeme, pa se onda od nje izrađuju predmeti ili na lončarskom koturu ili tiještenjem ili pak lijevanjem porcelanske kaše u kalupe od sadre. Izrađena sirova roba oprezno se suši, a zatim se peče.

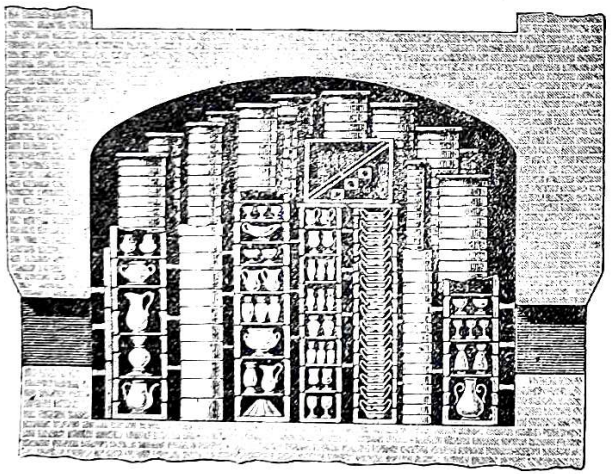


Sl. 87.

Peć, u kojoj se peče porcelanska roba (Sl. 87.) građena je od vatrostalnih opeka i ima barem dva, a često i tri prostora (etaže *ABC*), jedan iznad drugoga. Naokolo prostora *A* katkada i *B* namješteno je po više ognjišta (*F*). Pojedini se sirovi predmeti meću u vatrostalne zemljane kazete, da se sačuvaju od utjecaja dima i od pepela, što prši, i da se predmeti jednako ugriju i žare. (Sl. 88.)

Porcelanska roba, koja je pocakljena, pečena je dva puta, a ako su na njoj boje, onda je bila tri puta u vatri[1]). Prvi se puta peče sirova osušena roba u prostoru *B* (biskuitna peć) gdje temperatura (800—900° C) ne dostigne talište glinenca. Crijep je nakon paljenja porozan.

Ohlađeni predmeti vade se iz peći i zamoče u mlječinu (mulj), koja sastoji od sastavina cakline (ortoklas, kaolin, bjelutak, vapno ili sadra), što su u obliku najsitnijega praška razmućeni u vodi. Voda se usiše u pore crijepa, a sastavine cakline ostaju na površini. Nakon toga se pale predmeti po drugi put u prostoru *A*. U tom je prostoru temperatura viša nego li u prostoru *B* (1500 do 1600° C); ortoklas se mase tali, a zajedno s njim se tali i caklina, te pokrije crijep glatkom sjajnom prevlakom, koji s masom crijepa čini jednu cjelinu. Caklina porculanskih predmeta je glinenačka, a ne olovna.


Sl. 88.

Porcelanske se boje mogu namjestiti ili ispod cakline ili u caklinu ili na caklinu. Prve su dvije vrste boja prašci, koji u glavnom sastoje od nehlapivih kovinskih oksida (kobalt-, krom-, uranoksid). Boje, koje se meću na gotovu

[1]) Zlato ili srebro učvrsti se posebnim palenjem u mufolama.

porcelansku robu, sastoje od smjese kojega kovinskog oksida s lako taljivim silikatnim praškom (olovni borosilikat). Te se smjese prenose pomoću despikova ulja na pocakljeni predmet, pa se onda (3. puta) griju u mufoli[1]) do slabo crvene žare. Isto se tako zlatni nakit mora učvrstiti posebnim palenjem na caklovini (4. paljenje).

Porcelan za kipove ili biskuit-porcelan je paljen u prostoru *C*, a zatim u prostoru *B*, ali nije pocakljen.

Porcelan je najtrajniji keramijski proizvod, bijel, prozračan, zvoni, a tako je tvrd, da se ne može izgrepsti nožem; podnosi naglu promjenu temperature, a da ne pukne, a opire se utjecaju kiselina i razbl. alkalija.

2. **Kamenina**[2]). Fina kamenina razlikuje se od porcelana tim, da nije prozračna (premda je neporozna). Ona ili nije pocakljena ili je pocakljena pomoću kuhinjske soli.

Za masu fine kamenine uzima se plastična glina, koja je gotovo bijele boje, ali nešto manje stalna u vatri nego li kaolin. Njoj se primiješa nešto kremena. Masa se može peći u srednjem dijelu porculanske peći (kod 1300 do 1400° C).

Prosta kamenina izrađuje se od obojene plastične gline, koja zbog raznih taljivih primjesina nije posve vatrostalna.

Ona se peče u horizontalnoj peći, u kojoj su predmeti neposredno izloženi utjecaju vatre (dima).

Pri kraju paljenja sipa se u žarku peć kuhinjska sô. Pare kuhinjske soli prouzrokuju tvorbu natrijskoga alumosilikata, pa se roba tim pokriva tankom vrstom cakline.

Kamenina je sive, modrikaste ili svijetlo smeđe boje.

Od kamenine izrađuju različite posude za kemijske i ekonomske svrhe, korita u stajama, balone za kiseline i lužine, vrčeve za mineralnu vodu, za pivo i t. d.

Porozna glinena roba.

Crijep porozne glinene robe zemljasta je loma, siše i propušta vodu. Nije tako čvrst kao crijep porcelana i ne podnosi bez štete nagle promjene temperature.

1. **Fajanca**[3]) se proizvodi od plastične gline, koja se miješa s vapnencem i kremenom.

Fina se fajanca peče u kasetama dva puta, i to u pećima, koje su nalik onima za paljenje porcelana, samo što se masa jače peče (kod 1000—1100° C), a caklina slabije.

Caklina fine fajanse je prozirna i neolovna. Ona se sastavlja od gline, glinenca, kremena i borača. Kod umjetnih fajansa dodaje

[1]) Mufole su škrinje od vatrostalne gline.

[2]) Steinzeug.

[3]) Od grada Faënza u Italiji.

se glazuri još i minija. Poradi poroznosti to posuđe nije čvrsto, pa se ne može upotrijebiti za kuhanje, jer na vatri rado pukne, ali se mnogo upotrebljava za stolno posuđe, osobito pak za umjetničke predmete, jer se ne umekšaju u vatri, pridrže oblik, a mogu se nakititi živahnim bojama.

2. **Majolika** ili prosta fajansa. Za nju se uzimlju obojene gline, pa se pokrivaju olovnom caklinom, koja je zbog primiješanoga kalajnog oksida neprozirna i bijela, pa pokriva neuglednu boju crijepa.

Perzijci, pa u Španiji Mauri (9. vijek) upotrebljavali su slikane ploče od proste fajanse za pokrivanje podova i stijena u svojim mošejama i palačama. Budući da se ta roba s otoka Majorke dalje rasprostrla, dobila je ime „Majolika". Kasnije (15. vijek) postala je Italija (Urbino) središtem te industrije.

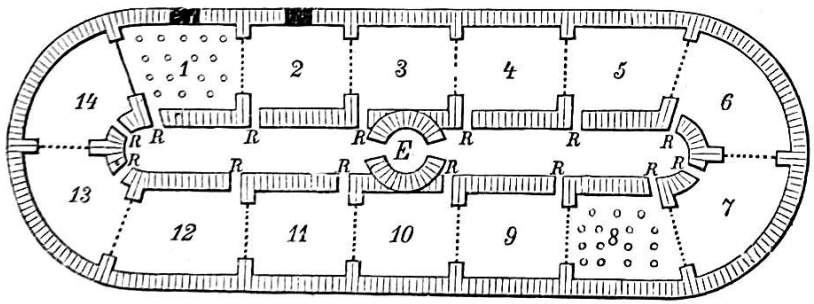
3. **Obična (prosta) lončarska roba** gradi se od tako zvane lončarske (taljive) gline, sive ili žućkaste boje, koja se vodom mulji i tako dijeli od krupnijih čestica pijeska i onda u vlažnome stanju izradi na lončarskom kolu, ili se vlažna utisne u sadrene kalupe.

Za najprostiju se robu uzimlje ilovača. Na zraku osušeni sirovi predmeti zamoče se u mulj od gline i olovne gleđe (a poradi boje dodaje se i prašak kojega kovinskog oksida), pa se pale jedamput u horizontalnim plamenim pećima kod slabo crvene žare.

Od izmuljene taljive gline, koja paljenjem postaje crvena, prave terakote (građevne ornamente, statuete i t. d.).

4. **Opeke i crepovi** prave se od ilovače. To je u glavnom smjesa od obojene gline s finim pijeskom i organskim tvarima. Vapnenca ima u njoj malo ili posve ništa. Ilovača se namoči vodom, krupnije se primjesine gaženjem uklone ili izmiješaju u rezalima, pa se tako postalo blato utisne u drvene kalupe ili rukom, ili se izrađuje strojevima. Sirova se roba suši na uzduhu i peče ili u prekinutom ili neprekinutom poslovanju (kružne peći) kod temperature od 700—1000° C.

Kružna peć (Sl. 89.) sastoji se od više komora (1—14), koje zajedno tvore prstenasti kanal. Svaka komora ima na izvanjoj strani otvor — vrata (u slici su označena kod 1. i



Sl. 89.

2. komore), a na nutarnjoj strani dimovod *R*, koji se zavorom zatvoriti može. U svodu svake komore ima nekoliko otvora, koji se mogu poklopcima zatvoriti (označeno kod 1. i 8. komore). Komore se mogu odijeliti jedna od druge zaslonom od papira, ali ponajviše komuniciraju međusobno.

U komore naslažu se crijepovi (ili vapnenac) tako, da se izostave okomiti kanali za gorivo, koje će se kasnije baciti kroz otvore u svodu komore. Kada je komora puna, zazidaju se vrata, koja će se otvoriti tek onda, kada treba vaditi proizvod.

Uzmimo, da gorivo upravo izgara u 8. komori. U toj je komori temperatura najviša; u njoj se završuje paljenje robe. Vrući dimni plinovi struje kroz komore 9—14 i predaju svoju toplinu sadržaju tih komora. Komora 14 odijeljena je papirnatim zaslonom od komore 1, dok sve ostale komore komuniciraju. Dimovod 14 je otvoren, a svi su ostali dimovodi *(R)* zatvoreni tako, da proizvodi izgaranja mogu izlaziti u dimnjak samo kroz dimovod 14 i kroz zajednički sabirač dima. Međutim se izprazni ohlađena komora 1. u kojoj je nekoliko dana prije ispaljeno gorivo, pa se puni novim materijalom. Na otvorena vrata ove komore ulazi svježi zrak, koji se ugrije na vrućem sadržaju komora 2—7 tako, da usijan dolazi u komoru 8. i tamo živo podupire izgaranje goriva. Nakon nekoga vremena baca se gorivo kroz otvore u komori 9, vrata 1 se zazidaju, dimovod 1 se otvori, a dimovod 14 se zatvori; vrata 2 se otvore. Papirni se zaslon premjesti od 14 na 1 tako, da sada dijeli komoru 1 od komore 2. Tada se komora 1 počinje grijati proizvodima izgaranja, koji prolaze u dimnjak. Nakon toga vadi se ohlađeni sadržaj prije otvorene komore 2. Za gorenje potrebiti uzduh ulazi na vrata ove komore, ugrije se u komorama 3—8 sve jače, tako da dolazi usijan u komoru 9. Na taj se način napreduje vatrom. Sjedne strane ugriju plinoviti proizvodi izgaranja sirovi crijep (ili vapnenac), a s druge strane grije gotovi proizvod onaj uzduh, što ulazi u peći i koji je potreban za gorenje. Tim se prištedi mnogo goriva, a poslovanje teče neprekinuto (Princip protustrujanja).

U žari se ilovača ponešto umekša (taja), jer se željezni i vapneni silikat tali i obuhvata netaljivu glinu. Crepovi postanu tim čvrsti, ali ostanu nešto porozni (što je potrebno radi ventiliranja stijena). Boja crijepa je žuta, ako je u sirovini bilo većih množina vapna (cigle iz prapora), a crvena je, ako prevlada željezni oksid. Crepovi, koji su paljeni kod više temperature, zvone, čvršći su i gušći od običnih.

Za gradnju ognjišta i peći, u kojima će crepovi biti izloženi visokoj temperaturi proizvode se:

a) Šamotirani crepovi. Ti se crepovi dobivaju tako, da se ponajprije polovina veoma teško taljive ili netaljive gline sama za sebe peče, pa se onda izmiješa s drugom polovinom sirove gline. Toj se smjesi dade oblik crijepa. Šamota umanji stezanje i rastezanje crepova promjenom temperature, te zapriječi izvijanje crepova.

b) Dynas-crepovi sastoje od krupnijih kremenih zrnaca, koja su slijepljena pomoću veoma malene količine teško taljive gline.

3. Magnezija-crepovi sastoje u glavnomu od paljenoga magnezita ili dolomita, pa su vanredno stalni u vatri.

Galij, Indij i Talij.

Galij, *Ga* = 69·9. *Mendelejev je predskazao ovu kovinu na temelju prirodnoga sustava,* kano i germanij. God. 1875. otkriven je zaista **ek-aluminij** po Lecocq de Boisbaudranu u nekom blistavcu pomoću spektralne analize.

Galij je bijela kovina, koja se tali već kod 30° C. Kano i aluminij ne topi se u HNO_3, ali se topi u HCl i u alkalijama.

Spojevi galija analogni su spojevima aluminija. Hidroksid se topi u alkalijama, klorid se puši na zraku. S amonijskim sulfatom gradi stipsu. — Spektar sastoji od dvije ljubičaste crte.

Indij, $In = 114{\cdot}8$. Indij su također našli pomoću spekstralne analize. Veoma je rijedak elemenat, koji se nalazi u nekim tutijinim blistavcima. Kovina je bijela, izgara na visokoj temperaturi modrim plamenom na In_2O_3; sulfat tvori sa $(NH_4)_2SO_4$ stipsu, hidroksid se topi u alkalijama. — Spektar je jedna modra crta.

Talij, $Tl = 204$ je relativno najčešći između ova tri elementa, ali se i on u prirodi nalazi uvijek samo u vanredno malim količinama. Katkada se nađe u karnalitu i silvinu, a katkada u piritima i tutijinim blistavcima.

I ovaj je elemenat pronađen spektroskopskim putem. Njegov je spektar jedna zelena crta. Talij pokazuje s jedne strane sličnost s alkalijama, a s druge strane sjeća na aluminij. (Tvori stipsu.)

Pregled elemenata skupine aluminija.

Elementi *B*, *Al*, *Ga*, *In* i *Tl* tvore prirodnu hrpu u kojoj *Ga*, *In* i *Tl* pokazuju između sebe više analogije u fizičnim svojstvima:

Elemenat . . .	*B*	*Al*	*Ga*	*In*	*Tl*
Atomna težina .	11	27·1	69·9	114·8	204
Specifična težina	2·45	2·58	5·9	7·4	11·8
Talište	veoma visoko	700° C	30° C	176° C	290° C

Svi su ti elementi trovalentni; bazicitet njihovih oksida raste s atomnom težinom. $B(OH)_3$ ima još svojstva kiseline, ali se i ostali hidroksidi još tope u alkalijama. Porastom atomne težine pomakne se spektar naprama crvenome.

Po svojoj specifičnoj težini spadaju *Ga*, *In* i *Tl* već u teške kovine.

B. Teške kovine.

Elementi skupine bakra.

Bakar (Cuprum), Cu = 63·57.

U najstarije kulturno doba (kameno doba) bile su čovjeku poznate od kovina jedino *zlato i srebro.*

Na ovo doba slijedilo je bakreno doba. Već oko 4000 god. po Kr. dobili su Babilonci bakar s brda Sinaja, a Egipćani iz Etijopije, pa su spočetka od njega napravili male ponajviše umjetničke predmete. Oko 1500 g. prije Krista otkrilo se bogato nalazište bakra na otoku Cipru. Feničani a kasnije Rimljani iscrpili su posvema te rudnike, pa su zvali tu kovinu Aes cyprium (kasnije cuprum).

Na svojim su se trgovačkim putovanjima Feničani upoznali i sa španjolskim bakrom, a u Britaniji s kalajem. Miješanjem kalaja s bakrom otkrili su bronzu (slitinu od bakra s kalajem), koja ima tu prednost pred bakrom, da se dade kovati i lijevati, pa se u brončano doba i sve do srednjega vijeka prirađivalo od nje oružje vojnika, plug seljaka pa i oruđe obrtnika, a uz to sve kućno posuđe i mnogi umjetnički predmeti. Žuta mjed, koja je starima također bila poznata, upotrebljavala se puno manje, jer je njezino prirađivanje ostalo tajnom.

I željezo bilo je poznato u starom vijeku, ali je ostalo podređene važnosti, jer su mogli prirediti tek kovko željezo i to tek u malim količinama. Kada se pak počeo proizvoditi čelik i lijevano željezo (pa staklo i porcelan), napušten je bakar na mnogom području (nastalo je željezno doba).

Ali naskoro se bakar počeo upotrebljavati u nove svrhe, i to osobito zbog toga, što je izvrstan vodič munjine. Tako se u elektrotehnici danas troše vanredne množine bakra za gradnju dinamostrojeva i za vođenje struje.

U prirodi ima na nekim mjestima mnogo samorodnoga bakra (Lake superior, Španija, Čile, Japan).

Najvažnije bakarne rudače jesu sulfidične: bakarna pakovina ili halkopirit $CuFeS_2$; bakarni sjajnik CuS; šarena bakarna pakovina Cu_3FeS_3.

Oksidične su rudače: Crvena bakarna rudača ili kuprit Cu_2O, malahit $Cu_2(OH)_2 \cdot CO_3$ i azurit $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$.

Bakar se vadi iz rudača na različit način.

1. Iz oksidičnih rudača (Lake superior). Rudače se samelju, muljenjem se odvoji jalovina, onda se rudače tale u oknastim pećima s koksima uz dodatak vapna. Bakar se odluči, a pokriva ga lako taljiva zgura.

2. Iz sulfidičnih rudača, u kojima obično imade još i željeza, dobiva se bakar izmjeničnim prženjem i taljenjem s kremenim pijeskom. Prženjem se željezo pretvara lakše u oksid nego li bakar, a željezni oksid lako se pomoću koksa s kremenom tali u ferosilikat (u zguru). Na taj se način ukloni željezo, a zaostane u glavnome Cu_2S = bakarni sulfir (koncentrirani bakarni kamen). Ponovnim prženjem i talenjem na pješčanoj podlozi postaje napokon smjesa od bakarnoga oksida i sulfira, iz koje se u plamenim pećima proizvodi t. zv. crni bakar, u kojem imade još kojih 10% tuđih kovinskih primjesa, SO_2 i O:

$$2\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2.$$

Taljenje i prženje obnovi se nekoliko puta, dok se crni bakar ne pretvori u gotovi bakar, u kojem još uvijek imade nešto SO_2 i O. Ovaj se stali u plamenim pećima uz obilan pristup zraka, i promiješa motkom od svježega drva. Tim se odstranjuju SO_2 i kisik. (Bakar za bakrane.)

Da se ukloni ponovno prženje i reduktivno taljenje bakarnoga kamena, postupa se u Montana-rudokopu na gornjem Missouriu ovako. Iz bakarne pakovine proizvodi se taljenjem s koksima sirovi bakarni kamen. Rastaljeni bakarni kamen ulije se u konverter, koji nalikuje onome kod Bessemerova postupka za dobivanje čelika. Konverter je 3 m visoka kru-

školika željezna posuda s kremenom postavom. Kroz rešetasto dno duše se uzduh i kremeni pijesak. Toplina, što se razvija izgaranjem sumpora, uzdrži masu za trajanja procesa u rastaljenom stanju. Željezo, olovo, arsen itd. prelaze u zguru, koja se ponajprije otpusti, a onda se tek ispusti prilično čist bakar.

3. Mokrim putem vadi se bakar iz rudača na više načina.

Iz sulfidičnih rudača vadi se ponajprije prženjem SO_2 (koji služi za tvorbu sumporne kiseline), onda se u plamenoj peći dalje prže sa $NaCl$.

Talina se iscrpe vodom. Bakar se rastapa kao klorid (željezo zaostaje).

Pržene sulfidične rudače mogu se iscrpsti i razblaženom sumpornom kiselinom ili sumpornim dioksidom i vodenom parom uz pristup uzduha.

Posvema se očisti bakar od tuđih primjesa elektrolizom (rafinirani bakar).

Iz rastopina, koje sadrže bakarnoga sulfata (cementne vode), odvoji se bakar pomoću željeza:

$$CuSO_4 + Fe = \mathbf{Cu} + FeSO_4.$$

4. Elektrolizom se dobiva osobito u novije vrijeme sve više bakra. Ispržene i staljene bakarne rudače izliju se u ploče, koje se upotrebljavaju kao anode, a kao katoda služi tanak lim od čistoga bakra. Elektrolit se priređuje rastapanjem prženih rudača.

God. 1908. proizvedeno je u svemu 738.900 tona bakra. Same savezne države sjeverne Amerike producirale su preko polovine te množine.

Bakar je veoma sjajna razvlačiva kovina osobite crvene boje, spec. težine prema načinu izradbe od 8·2 do 8·9; ledi se u osmercima. Dobar je vodič topline i munjine. Kovanjem i razvlačenjem postaje tvrđi (krt), ali mu se žilavost vraća jednostavnim usijanjem. Tali se kod 1045°. Staljeni bakar upija kisik, pa ga otpušta, kad se ščvrsne, stoga je površina ščvrsnutoga bakra hrapava; bakar nije sam za se prikladan za lijevanje.

Na suhom se zraku ne mijenja bakar uz običnu temperaturu. U višoj temperaturi nastaje površno crveni oksidul (Cu_2O), zatim crni oksid (CuO). U jačoj žari izgara zelenim plamenom. Na vlažnom zraku pokriva se zelenom vrstom bazičnoga karbonata (patina), koja ga čuva od dalje oksidacije.

Bakar se topi u dušičnoj i koncentriranoj vrućoj sumpornoj kiselini. (Pri tome se ne razvija vodik, nego proizvodi redukcije tih kiselina.) Uz pristup uzduha topi se i u slabim (organskim) kiselinama (octu); stoga se u bakarnom posuđu ne smiju kuhati kisela jela. Uz pristup uzduha topi se bakar i u amonijaku. On se spaja neposredno s kisikom, sumporom i halogenim elementima.

Bakar se upotrebljava za pripremu suđa (kotlova[1]), za novac, za proizvođenje spojeva i legura, a poradi svoje velike postojanosti, i zbog svoje vodljivosti za munjinu u galvanoplastici[2]) i galvanostegiji,[3]) a kao lim i kao žica u elektrotehnici.

[1]) U industriji šećera, piva i špirita.

[2]) Priređivanje otisaka galvanskim putem.

[3]) Pokrivanje prostijih kovina s finijim, na pr. željeza s nikljem ili bakrom, bakra sa zlatom i t. d.

Slitine s bakrom jesu:

Bronza sastoji u glavnom od bakra i kalaja. Stare bronze imale su do 6% kositera i dale su se kovati; u topovini ima 10% kalaja a u zvonovini ima do 25% kalaja. Komadi od 2 filira sadrže i cinka, a umjetničke bronze sadrže cinka i olova. Fosforna bronza imade oko 10% kalaja i 0·25 do 2·5% fosfora. Silicijska bronza sadrži na mjesto fosfora nešto silicija. Služi za telefonske žice. Aluminijska bronza sastoji od bakra i aluminija.

Žuta mjed ili mešing je slitina bakra sa 25% cinka. Ako ima u slitini oko 10% cinka, onda je crvenkasta i zove se tombak, ima li preko 35% cinka u njoj, onda je bijele boje. Argentan, pakfong ili novo srebro je žuta mjed sa 15—30% niklja. Ako se posrebri, zove se alpaka, alfenide, Christofle kovina i t. d. U novije vrijeme upotrebljava se namjesto njega posrebrena Britania kovina. To je slitina od antimona i kalaja.

Osim tih slitina imade još mnogo slitina s bakrom, koje služe u specijalne svrhe.

Spojevi bakra.

Bakar tvori dva niza spojeva. U kupro-spojevima vlada se bakar kao jednovalentan elemenat (priključuje se Ag), dok je u kupri-spojevima dvovalentan (priključuje se Fe).

Kuprospojevi prelaze lako u stalnije kuprispojeve.

Bakarni oksidul, Cu_2O nalazi se u prirodi uleđen u osmercima kao ruda kuprit ili crvena bakarna rudača (kupro-oksid).

Dodaje li se toploj rastopini kuprisoli, koja je pomiješana s reduktivnim sredstvom (n. pr. grožđanim sladorom) kalijske lužine, padat će žućkasto crveni talog (Cu_2O). U amonijaku se taj talog topi; rastopina se brzo bojadiše modro poradi apsorpcije kisika iz uzduha. Bakarni oksidul bojadiše staklo neprozirno crveno. S nekim kiselinama daje kuprosoli.

Kuprosulfid, Cu_2S nalazi se u prirodi kao bakarni sjajnik, a kod proizvođenja bakra iz sulfidičnih rudača prijelazni je proizvod.

Kuprikloride, Cu_2Cl_2 dobiva se rastapanjem Cu_2O u gustoj solnoj kiselini. Iz neobojene kapljevine pada s vodom bijeli talog od Cu_2Cl_2, budući da se bakarni klorir u vodi ne topi.

Obično se proizvodi kuproklorid kuhanjem rastopine kupriklorida s limom ili žicom od bakra, ili ako se u smjesu od $CuSO_4$ i $NaCl$ uvodi SO_2 do zasićenosti (redukcija), a onda kapljevina ulije u vodu. Kapljevina postane najprije tamno smeđa, onda svijetlo žuta. Ne čuva li se Cu_2Cl_2 pod vodom, to on privlači kisik i postaje svijetlo zelen: $Cu \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$.

Cu_2Cl_2 se topi u koncentriranoj solnoj kiselini i u amonijaku. Takove su rastopine s početka bez boje ali naskoro pomodre ili pozelene.

*

Cu_2Cl_2 služi za kvantitativno određivanje ugljičnoga monoksida, jer može apsorbirati velike množine CO. Tim nastaje labilni spoj $Cu_2Cl_2 \cdot CO \cdot 2\,aq$.

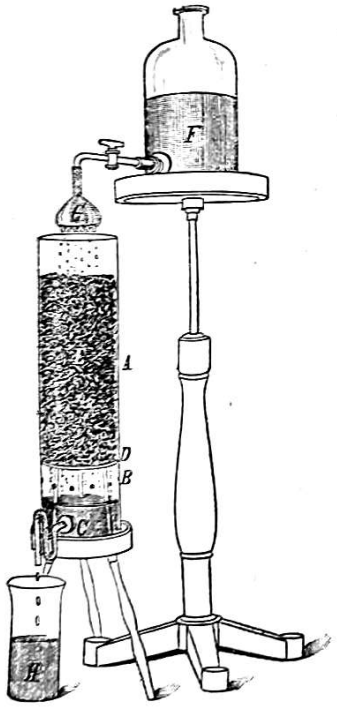
Kuprioksid, CuO ili bakarni oksid naprosto nalazi se u prirodi kao crna bakarna rudača, a postaje žarenjem bakra, bakarnoga hidroksida, nitrata ili karbonata na uzduhu.

Bakarni je oksid crna krutina, koja s kiselinama gradi kuprisoli. Na crvenom usijanju djeluje kao oksidaciono sredstvo, tako n. pr. organske tvari pomoću njegova kisika savršeno sagore. (Uporaba CuO kod elementarne analize organskih spojeva.) Staklo oboji zeleno.

Kuprihidroksid, $Cu(OH)_2$ dobiva se taloženjem rastopine koje kuprisoli sa KOH ili $NaOH$ kao svijetlo modar talog. Ako se taj talog opere i oprezno suši, pretvori se u zeleni prašak (bremensko zelenilo).

Grije li se talog od $Cu(OH)_2$ unutar kapljevine, u kojoj je nastao, to on pocrni, jer prelazi u bakarni anhidroksid, a napokon i u bakarni oksid.

Uzima li se za taloženje kuprihidroksida amonijačna voda mjesto lužine, nastat će talog, koji se u višku reagensa topi i daje tamno modru rastopinu. Isto takova se rastopina dobiva rastapanjem bakra u amonijačnoj vodi uz pristup uzduha.



Sl. 90.

Rastopine sadrže kupriamonijski hidroksid, to jest spoj, koji se od $Cu(OH)_2$ razlikuje tim, da je namjesto dvovalentnoga Cu — kompleks $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, koji je dvovalentan. Uzima li se bakarni sulfat, postat će s amonijačnom vodom $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4$:

$$NH_3 - NH_3 - Cu - NH_3 - NH_3$$
$$\qquad\qquad SO_4$$

Budući da se u tim kapljevinama topi celuloza, upotrebljavaju se one kao reagens na celulozu, a sama tvorba tamno modrih kupriamonijskih soli služi kao reakcija na bakar.

Kuprisulfid, CuS odvaja se kao crn pahuljast talog, ako vodimo H_2S u kiselu rastopinu koje bakarne soli; dok je vlažan, oksidira se lagano na zraku i prelazi u kuprisulfat. U vrućoj razrijeđenoj dušičnoj kiselini se topi; u solnoj i sumpornoj kiselini se ne topi.

Kuprisulfat, $CuSO_4$ dobiva se naveliko tako, da preko bakarnih odrezaka kapa razrijeđena sumporna kiselina, dok uzduh struji kroz te odreske protivnim smjerom (Sl. 90.).

Stakleni valj A punjen je bakarnim odrescima, koji počivaju na porcelanskoj rešetki D. Razblažena sumporna kiselina curi iz boce F kroz porcelansku ružicu G u kapljicama

preko bakra. Kada se nakupi na dnu valja, otkuda se teglicom kod C ispušta, već je modre boje. (Boja iona bakra.) Tekućina se sakupi u peharu H i ponovno nalije na bakar. Kod toga kemijskoga procesa razvije se toplina. Stoga struji zrak kroz luknjice B u valjak. H ioni kiseline oksidiraju se s kisikom na vodu, oni predaju svoj pozitivni naboj bakarnim atomima, koji se ioniziraju.

Ta se promjena bakra u bakarne ione bilježi ovako:

$$2\,Cu + O_2 + 4\,H^{\cdot} = 2\,Cu^{\cdot\cdot} + 5\,H_2O.$$

Iz sulfidičnih rudača dobiva se kuprisulfat tako, da se one prže i onda rastope u razrijeđenoj sumpornoj kiselini. Iz modre rastopine lede se asimetrični leci kemijskoga sastava $CuSO_4 + 5\,aq$. Uleđeni kuprisulfat zove se modra galica. Grije li se modra galica, otpustit će ona kod 100° četiri molekula lečane vode, dok peti molekul izlazi tek iznad 200°. $CuSO_4$, koji zaostaje, bijela je tvar, koja se i tragovima vlage bojadiše modro, pa je s toga osjetljiv reagens na vodu. Kod 20° topi se u 100 dijelova vode 42 dijela modre galice. U žari se raspada kuprisulfat; SO_2 i O izlaze, a zaostaje CuO.

Modra galica služi za pripremu drugih spojeva bakra, za galvanske članke (Meidinger) i u galvanoplastici; njom se impregnira drvo, da ne truhne, a žito, koje je određeno za usjeve, poškropi se njom, da ga ne nabuše kukci. Smjesom od vapna i modre galice štrcaju vinovu lozu, da je očuvaju od peronospore. Leci i vodena rastopina galice služe u medicini.

Kupriklorid, $CuCl_2 + 2\,aq$ dobiva se rastapanjem bakarnoga oksida ili karbonata u solnoj kiselini. Ledi se u modrim rombijskim iglicama.

U vodi i u alkoholu topi se lako. Sam je $CuCl_2$ (bez lečane vode) žute boje. Koncentrirana rastopina kupriklorida zelene je boje, razrijeđena je modra.

Ova se promjena boje tumači disocijacijom soli na ione; sve razrijeđene bakarne rastopine modre su boje, bez obzira na kiselinu, s kojom bakar sastavlja sô. Iz toga se može zaključiti, da Cu ion rastopini podjeljuje modru boju. Koncentrirana rastopina kupriklorida zelene je boje, jer se žuta boja nedisocijirane soli s modrom bojom iona sastavlja u zelenu boju.

Kuprikarbonati. Normalni $CuCO_3$ nije poznat. Pomiješa li se rastopina kuprisoli s rastopinom alkalikarbonata, pada modrikasto zelen talog od bazičnoga karbonata:

$$2\,CuSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + 2\,Na_2SO_4 + CO_2.$$

Isti se bazični karbonat nalazi u rudi malahitu, a i patina na bakrenim predmetima takav je bazični karbonat.

Malahit je važan kao bakarna rudača, ali se upotrebljava i za uresne predmete poradi lijepih zelenih šara. Prašak malahita služi kao mineralno zelenilo u bojadisarstvu.

Ruda azurit također je bazični bakarni karbonat. $Cu(OH)_2 \cdot 2\,CuCO_3$; njegov prašak služi kao boja pod imenom gorsko modrilo.

Analitičke reakcije na bakar. Iz rastopina kuprisoli taloži sumporni vodik crn talog od kuprisulfida (CuS); Hidroksidi alkalija i amonijak talože svijetlo modar talog od $Cu(OH)_2$, koji se topi u suvišku amonijaka (kuprosoli talože s alkalijama žut talog). Rastopine kuprisoli grijane sa KOH i grožđanim sladorom slažu crven talog (Cu_2O). Cinak i željezo izlučuju bakar iz rastopina njegovih soli. Žare li se spojevi bakra sa sodom na ugljenu, reduciraju se na bakar. Soli bakra oboje plamen modro ili zeleno, a biserku od borače bojadišu u reduktivnom plamenu crveno, u oksidacionom plamenu zeleno.

Srebro (Argentum), Ag = 107·88.

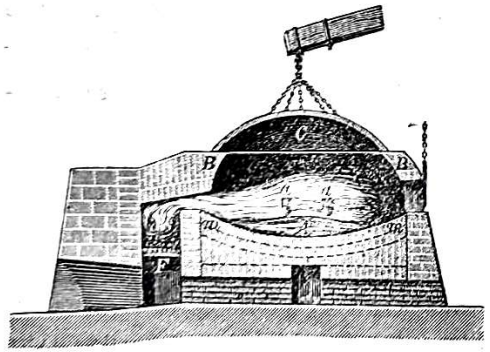
Srebro je bilo poznato najstarijim narodima. Alkemisti zvali su srebro Luna ili Diana i označili su ga znakom te božice.

Srebro se nalazi u prirodi samorodno i u spojevima. Najviše ga imade u Mehiku, zatim u Sjevernoj Americi. Na Gornjem jezeru nalazi se srebro uz bakar, kod Přibrama u Češkoj i kod Šćavnice u Ugarskoj imade srebrnoga sjajnika, Ag_2S uz olovni sjajnik; zatim imade sinjevaca (to su spojevi srebra sa sumporom, antimonom i dr.) kod Freiberga u Saskoj, Kongsberga u Švedskoj, na Harzu i na mnogim drugim mjestima. Malenih količina srebra možemo naći u mnogim rudačama, na pr. u olovici, bakarnoj pakovini, tutijinom blistavcu, piritu i t. d.

Srebro se dobiva iz rudača na više načina:

1. **Taljenjem prženih rudača s olovom i kupelacijom olova.** Olovo reducira srebrnu rudaču na srebro, koje se sa suviškom olova legira.

Takovo se olovo dobiva i kod metalurgijskih radnja s nekim olovicama, kojima je primiješan Ag_2S. Iz toga srebrovitoga olova[1]) vadi se srebro oksidacionim taljenjem ili kupelacijom. Površina staljenoga olova neprestano se oksidira utjecajem uzduha, a tvoreni oksid[2]) otječe ili se zgrne. Kada je olovo dokraja oksidirano, pojavljuje se sjajna metalna površina srebra, koje se ne oksidira. Blijesak srebra kazuje, da je radnja dovršena (Sl. 91.).



Sl. 91.

2. **Amalgamacijom.** Dva su načina, po kojima se s pomoću žive dobiva srebro: evropski ili freiberški i američki (ili meksički) način.

[1]) Staljeno olovo, što sadrži malo srebra, ohladi se polagano. Čisto se olovo izluči u kristaliničnom stanju, a ostatak, koji je bogatiji na srebru, podvrgne se kupelaciji.

[2]) Srebrna gleđa.

Po freiberškom načinu prže se rudače s kuhinjskom soli, koja srebro pretvori u $AgCl$:

$$Ag_2S + 2\,NaCl + 2\,O_2 = 2\,AgCl + Na_2SO_4.$$

Pržene i samlivene rudače pomiješaju se sa sitnim željezom, živom i vodom i metnu u bačve za amalgamaciju, koje se jednako okreću oko horizontalne osi:

$$2\,AgCl + Fe = 2\,Ag + FeCl_2.$$

Srebro daje sa živom amalgam, iz kojega se destilacijom odijeli živa.

Srebrni klorid može se vaditi i pomoću natrijskoga tiosulfata. Iz rastopine pada s natrijskim sulfidom Ag_2S, a ovaj kod visoke temperature daje Ag.

Po američkom (meksikanskom) načinu miješaju se samlivene rudače na velikom prostoru (Patio) s kuhinjskom soli i vodom u mulj. Zatim se primiješa tome mulju pržene bakarne pakovine (magistral) i malo po malo žive. Ovu smjesu pregaze i izmiješaju mazge. U magistralu ima kojih 20% $CuSO_4$, koji sa $NaCl$ daje $CuCl_2$:

$$2\,CuCl_2 + Ag_2S = 2\,AgCl + Cu_2Cl_2 + S.$$

Srebrni klorid prelazi sa živom u srebrni amalgam, a uz to se stvara merkuroklorid:

$$2\,AgCl + Hg_2 = Hg_2Cl_2 + Ag.$$

Kuproklorid pak rastopi se u rastopini $NaCl$ i djeluje na novu množinu Ag_2S.

3. **Ekstrakcijom.** Bakarne rudače, što sadrže srebra, isprže se savršeno. Tim se tvore sulfati bakra, željeza i srebra. U jačoj žari ostaje samo srebrni sulfat nerastvoren, dok ona dva druga sulfata prelaze u okside. Srebrni se sulfat iscrpe iz smjese ili s vrućom vodom ili s rastopinom kuhinjske soli; iz rastopine sulfata ili klorida obara se srebro pomoću bakra ili cinka.

U novije doba provodi se ekstrakcija ponajviše natrijskim cijanidom, $NaCN$. Na sitno stucane rudače djeluje dulje vremena razređena otopina (0·1—0·4%) natrijskoga cijanida.

Od Ag_2S stvara se dupli cijanid, koji se topi u vodi. Uz to se provodi kroz rastopinu uzduh, da ne bi nastao obrnuti proces:

$$Ag_2S + 4\,NaCN = 2\,AgNa(CN)_2 + Na_2S.$$

Iz duploga se cijanida odluči elektrolizom Ag.

4. Srebro se može dobiti i **elektrolitičnim putem** analogno kano bakar.

Srebro je bijela, veoma sjajna kovina, tvrđa od zlata, a mekša od bakra, veoma pruživa i razvlačiva do najtanje žice i do prozračnih listića. Najbolji je vodič topline i munjine, ($g = 10·5$; talište 954°). U plamenu praskavca može se destilirati (1955°). Staljeno srebro upija kisik; kad se ščvrsne, opet ga ispušta, prši; stoga je površina takova srebra hrapava. Ako je u srebru rastopljena mala množina koje druge kovine, onda više ne prši.

Srebro se ne mijenja ni na suhom ni na vlažnom uzduhu, niti kod obične, a niti kod više temperature.[1]) Ozon pretvara srebro u superoksid (Ag_2O_2).

[1]) Pare su srebra modre boje, molekuli para sastoje od 1 atoma.

Sa sumporom se srebro vrlo rado spaja (oksidirano srebro, tula srebro), zato se srebrni predmeti preobuku smeđom i modrikasto crnom vrstom od Ag_2S u atmosferi, u kojoj je sumporovodika. Lužine ne djeluju na srebro (uporaba srebrnih predmeta za talenje KOH). U dušičnoj se kiselini srebro lako topi, ako je ona i razrijeđena, a u gustoj vrućoj sumpornoj kiselini topi se također (razvija se SO_2). Iz rastopina taloži se srebro pomoću Zn i Fe kano siv prašak bez sjaja.

Godine 1907. iznosila je svjetska produkcija srebra 6217 tona. 1 kg. finoga srebra stoji oko K 85.

Elementarno srebro poznajemo i u koloidalnom stanju.

Koloidalno srebro može se dobiti:

1. **Kemijskim putem,** ako reduciramo $AgNO_3$ u rastopinama bazične reakcije. (Na pr. sa smjesom od rastopine $FeSO_4$ i konc. rastopine natrijskoga nitrata, te nešto sode.) Dobiveni crni precipitat luči se precjeđivanjem u tulcima od biskuitnoga porcelana i suši se.

2. **Fizikalnim putem.** Suspenzije koloidalnoga srebra u destiliranoj vodi (kako se na pr. upotrebljavaju u medicini) dobivamo, ako proizvodimo električni svijetli luk između srebrnih elektroda, koje leže u destiliranoj vodi. Srebro se pretvori u pare, koje se u destiliranoj vodi zgusnu, ali u njoj ostanu lebdeći u vanredno sitnom razdjeljenju.

Crvena do smeđa kapljevina, koja nastaje, zove se obično rastopina koloidalnoga srebra. U prolaznoj svjetlosti ona je bistra, u odraznoj je svjetlosti mutna (opalizira). Ultramikroskopom, koji dopušta postranu rasvjetu kapljevine pomoću zraka, što prolaze kroz kondenzor, mogu se tek zapaziti izvanredno sitne čestice srebra, koje svijetle kano zvijezde na nebu, a pokazuju gibanje, koje se zove Brownovo molekularno gibanje.[1])

Poradi svoje lijepe bijele boje i zato, što se lako može obraditi mekaničnim putem, izrađuju se od srebra mnogi predmeti za domaću porabu, za nakit i raskoš. Od njega se kuje novac i izrađuju kemijske sprave.

Mnogi tako zvani srebrni predmeti nijesu izrađeni od samoga srebra, nego od slitine srebra s bakrom.

Država određuje, u kojem će se omjeru miješati srebro s bakrom. U Austro-ugarskoj monarkiji propisane su ove slitine: br. 1. sa 950 g., br. 2. sa 900 g., br. 3. sa 800 g. i br. 4. sa 750 g. srebra u 1 kg. slitine.

Sadržaj srebra neke srebrne robe određuje se u posebnim zavodima (za punciranje) i označuje na predmetu samome.

Da srebrna roba bude ljepšega lica, užari se, pa se iskuha u razrijeđenoj sumpornoj ili vinskoj kiselini. Tim se sa površine robe odstrani bakar, a ostaje srebro samo.

Poradi skupoće srebra prave se mnogi predmeti namjesto od srebra od jeftinijih kovina i slitina i pokriju se samo srebrom.

Najsolidniji način posrebrivanja je platiranje. Predmeti se namažu rastopinom srebrna nitrata, onda se na njih položi srebrni lim, koji se pod hidrauličkim tiskalom dotjera do savršene adhezije s predmetom.

Najobičnije je galvansko posrebrivanje. Predmeti vise u kupelji na katodi, kao anoda služi srebrni lim, a kao elektrolit rastopina kalijskoga srebrnog cijanida.

[1]) Vidi: Svojstva koloida na str. 120.

Porcelanski i stakleni predmeti, a i jeftinija kovinska roba posrebri se u vatri.

Mnogi organski spojevi izluče iz rastopina srebrnih soli srebro, koje se kao sjajna kožica (zrcalo) hvata na predmete, koji se namažu tom rastopinom.

Spojevi srebra.

Srebro je u svim svojim spojevima jednovalentno. Topivi srebrni spojevi jesu otrovni. (Kao ustuk služi $NaCl$.)

Srebrni oksid, Ag_2O odvoji se iz rastopine srebrnoga nitrata s lužinom kao crno smeđi talog. Premda se srebrni oksid veoma malo topi u vodi, to njegova rastopina ipak reagira bazično. (Vlažni Ag_2O djeluje kano hidroksid.) U amonijaku se Ag_2O topi; s kiselinama daje soli. Ako srebrni oksid stoji dulje na svjetlosti, otpušta jedan dio kisika, a ako se grije, raspada se na Ag_2 i O.

Ag_2O služi u organskoj kemiji za izmjenu halogenih elemenata sa skupinom OH.

Srebrni sulfid, Ag_2S nalazi se u prirodi kao ruda argentit ili srebrni sjajnik. Umjetno se dobiva taljenjem srebra sa sumporom ili ako vodimo sumporni vodik u rastopinu koje srebrne soli.

Srebrni predmeti pocrne ne samo na zraku, u kojem ima H_2S, nego i onda, ako su u doticaju s organskim tvarima, u kojima imade sumpora (na pr. jaja).

Srebrni nitrat, $AgNO_3$ dobiva se rastapanjem srebra u razblaženoj dušičnoj kiselini. Ledi se u rombijske pločaste lece bez boje, koji su izomorfni s kalijskim nitratom. $AgNO_3$ topi se u vodi lako. Rastopina je neutralne reakcije. Leci se tale kod 218°, a da se ne rastvore. (U šipke liveni srebrni nitrat zove se paklenac.) U žari se raspada a zaostaje Ag:

$$2\ AgNO_3 = 2\ Ag + 2\ NO_2 + O_2.$$

Slično se $AgNO_3$ rastvara u doticaju s organskim supstancijama, samo što ta rastvorba teče polagano. Poradi toga služi $AgNO_3$ za pripremu zrcala, za pisanje na rublju, ispaljivanje rana i t. d. Od srebrnoga nitrata prave se svi drugi srebrni spojevi.

Srebrni klorid, $AgCl$ dobiva se ili sintezom iz elemenata ili taloženjem srebrnoga nitrata sa solnom kiselinom ili rastopinom kojega klorida. Talog je sirast, bijele boje; u vodi i dušičnoj kiselini se ne topi, ali se topi u amonijaku (uz tvorbu argentamonijskoga klorida $Ag(NH_3)_2Cl$), u natrijskom tiosulfatu i u cijankaliju.

Utjecajem svjetlosti potamni srebrni klorid. Na tome se osniva njegova poraba u fotografiji. Rastvori li se $AgCl$ utjecajem svjetlosti, onda klor ili izlazi ili ga vežu prisutni (organski) spojevi, a srebro se izluči u veoma sitnom razdjeljenju, u kojem je sive, crne ili smeđe boje. Rastvorba na-

preduje usporedno s intenzitetom utjecaja svjetlosti ili sa trajanjem toga utjecaja.

Srebrni bromid, $AgBr$ žućkasto je bijele boje, a srebrni jodid, AgJ žute je boje.

$AgBr$ teže se topi u NH_3 nego li $AgCl$, a AgJ topi se još teže. Topivost u dušičnoj kiselini raste od $AgCl$ naprama AgJ.

Budući da je $AgBr$ osjetljiviji od $AgCl$, služi on u fotografiji za snimanje slika (u negativ-procesu) a $AgCl$ za kopiranje slika (u pozitiv-procesu).

Analitički dokaz srebra. Topive srebrne soli slažu sa solnom kiselinom i topivim kloridima bijel sirast talog od $AgCl$, koji se topi u NH_3, a ne topi se u kiselinama. Sumporni vodik izlučuje iz rastopine srebrnih soli smeđ talog od Ag_2S, koji se ne topi u amonijskom hidroksidu. Reduciramo li koji srebrni spoj sa sodom na ugljenu pomoću duhaljke, dobit ćemo srebrno (sjajno i kovko) zrno.

Fotografija.

Osjetljivost srebrnih spojeva prema svjetlosti upotrijebio je već Wegdewood g. 1802. za snimanje staklenih slikarija pomoću papira, koji je bio zamočen u rastopinu srebrnoga nitrata.

Davy je tu metodu upotrebljavao za snimanje raznih prirodnina, ali se slike nijesu mogle čuvati, jer se nije mogao ukloniti višak srebrnoga nitrata tako, da je naskoro sav papir pocrnio.

Tek je g. 1839. uspjelo Daguerreu pronaći postupak, kojim su se priredile nešto trajnije slike, ali je taj postupak naskoro zamijenjen Fox Talbotovim, iz kojega je proizašao današnji način fotografiranja.

Priređivanje fotografija raspada se na dvije glavne radnje: 1. negativni proces, a 2. pozitivni proces.

I. Negativni proces:

a) Priređivanje osjetljivih ploča. Ploče od stakla ili listovi od celuloida (films) preliju se u tamnom prostoru s rastopinom želatine, u kojoj je jednolično razdijeljen (emulgiran) srebrni bromid. Ploče se suše kod temperature oko 35° i zamotaju u tamnom prostoru. (Prije su fotografi radili s mokrim pločama, koje su bile puno manje osjetljive.)

b) Ekspozicija osjetljivih ploča. U tamnoj izbi (crvena je svijetlost dopuštena) metnu se ploče u kazete, koje ne propuštaju svjetlost. U optičkom aparatu (fotografički aparat ili camera obscura) stvara se od nekoga predmeta pomoću leće (objektiva) umanjena obrnuta slika u izvjesnoj udaljenosti od leće. Tu udaljenost određujemo pomoću drugih pomagala i postavimo onamo osjetljivu ploču. Utjecaj svjetlosti (ekspozicija) traje od $^1/_{100}$" do nekoliko sekunda[1]). (To ovisi o intenzitetu rasvjete, o valjanosti objektiva, osjetljivosti ploča, veličini slike i. t. d.)

c) Razvijanje snimka. Eksponirana ploča vadi se iz kazete u tamnoj izbi. Na njoj se još ne vidi nikakova promjena (slika je latentna). Rastvorbu, koju je započela energija svjetlosti, vodimo umjetnim putem do kraja pomoću redukcionih sredstava.

[1]) U tamnijem prostoru i po više minuta.

Tekućine, koje sadrže takova sredstva, zovu se razvijači (hidrokinon, pirogalol, glicin, metol, rodinal itd.).

Prelijemo li eksponiranu ploču u tamnoj izbi s razvijačem, nastat će naskoro na njoj tamna mjesta od izlučenoga srebra. Na onim mjestima, koja od svjetlosti za vrijeme ekspozicije nijesu bila pogođena, ide razvijanje puno polaganije, tako da na njima $AgBr$ ostaje gotovo nepromijenjen. Nakon nekoliko minuta prekida se razvijanje, ploča se opere i slika ustali (fiksira).

d) Fiksiranje imade zadatak, da ukloni sav nepromijenjeni $AgBr$. Najčešće se uzima za fiksiranje natrijski tijosulfat (ali i cijankalij).

Poslije fiksiranja opere se ploča, osuši i lakira. Ona se zove matrica ili negativ, jer su na njoj ona mjesta tamna, koja su na predmetu bijela ili jače rasvijetljena, dok su sjene prozirne — svijetle.

II. Pozitivni proces.

Od negativa priređuju se pozitivne slike na raznom materijalu (staklu, porcelanu, svili, drvu, kovinama, celuloidu itd.), najčešće na papiru.

a) Kopiranje. Papir (ili koji drugi materijal) tek je nosilac slike, koja se stvara u tankoj vrsti emulzije, kojom je on pokrit. (Ta emulzija je načinjena od albumina, kolodija ili želatine s osjetljivim solima srebra, zlata ili platine).

Za obične fotografije uzima se tako zvani albuminirani papir, u kojem je u osjetljivom sloju $AgCl$. Izvrgne li se takav papir ispod negativa dosta dugo utjecaju sunčane svjetlosti, to se $AgCl$ na svim mjestima, gdje svjetlost prodrijeti može, rastvara na Ag i Cl, koji se spoji s albuminom (ili iz prisutnoga $AgNO_3$ stvara novi $AgCl$.). Spočetka svijetlo ružičavo obojeni papir postaje na osvijetljenim mjestima sve tamnije smeđ (kopira se).

Tako dobivena slika nije stalna, a niti je lijepe boje, stoga se mora ustaliti i u boji (tonu) promijeniti.

b) Fiksiranje slika može se izvršiti s natrijskim tiosulfatom.

c) Toniranje: Boja se nakon ispiranja s vodom promijeni pomoću rastopine zlata ili platine. Često se svrše obe radnje ujedno (tonfiksaža).

Oprani i osušeni pozitivi dovrše se (retušom, lijepljenjem na karton itd.).

Zlato (Aurum), Au = 197·2.

Zlato se spominje već u starom testamentu, a zlatni su predmeti nađeni u najstarijim ljudskim naseobinama.

U većoj množini imade zlata samo na nekim mjestima. Izvorno je i primarno ležište zlata u kremenim gorskim naslagama, u kojima je tako sitno razdijeljeno, da se prostim okom vidjeti ne može (gorsko zlato).

Voda ispira te naslage i nosi zlato u rijeke i na druga sekundarna nalazišta. Tako na pr. nose zlato rijeke, koje dolaze iz Alpa (Drava i Dunav), pa i rijeke iz Tirinške i Crne šume (Rajna); rijeke Ob i Jenisej nose mnogo zlata (iz Altaja), isto tako rijeke, koje dolaze s Anda. Najviše ispranoga zlata dobavlja Aljaška, gdje se god. 1897. otkrilo zlatonosno područje Klondyke-River.

Gorskoga zlata imade u Ugarskoj u Karpatima (Šćavnica) i u Sedmogradskoj (Vőrőspatak), u Uralu, većih množina pak u Kaliforniji (god. 1848. otkriveno).

Najviše zlata producira Australija i Transval, gdje je zlato uprskano u 0·25—1 *m* debeloj naslagi kremenih konglomerata, ili je mehanički primiješano piritima.

U okolini Johanesburga ima kojih 250 rovova (do dubine 1700 *m*). Iz tone kamenja dobiva se ondje kojih 18 *g* zlata.

Proizvođenje zlata raspada se na dvije operacije:

1. Vađenje prirodnoga zlata iz kamenja, u kojem se nalazi;
2. Priređivanje kemijski čistoga zlata iz prirodnoga sirovog zlata.

Dugo vremena bilo je ispiranje zlata vodom jedini način rastavljanja prirodnoga zlata od kamenja, u kojem se nalazi. Doskora se pak pokazala potreba vaditi iz kamenja i onaj dio zlata, koji je u njem tako sitno razdijeljen, da se samim ispiranjem s vodom vaditi ne da.

Usitnjeno takovo kamenje prelazi razmuljeno u vodi preko koso položenih amalgamiranih bakarnih ploča, na kojima sva krupnija zlatna zrnca ostaju kao amalgam. Taj se zlatni amalgam odstruže i destilacijom odvaja živa.

Iz onoga se finijeg blata, što teče s pločâ, ispira pirit muljenjem s vodom, Budući da i u njemu ima nešto zlata, prži se i izloži u drvenim koritima, koja su nakatranjena, utjecaju klora, s kojim zlato prelazi u klorid. Iz zlatnoga se klorida obori zlato zelenom galicom.

Preostali se mulj može iscrpsti u velikim drvenim badnjima pomoću 0·1% rastopine cijankalija. Iz rastopine obara se zlato elektrolizom na olovne katode, a ove se izrađuju na zlato onako, kano i srebrovito olovo na srebro.

U prirodnom zlatu ima uvijek još i srebra (a u prirodnom srebru ponešto zlata).

Čisto zlato vadi se iz tih slitina ili kvartacijom ili afiniranjem.

Kod kvartacije grije se prirodno zlato s dušičnom kiselinom, u kojoj se topi samo srebro. Budući da je praktični uspjeh najpovoljniji onda, ako je tri puta više srebra nego li zlata, to se taj omjer taljenjem prirodnoga zlata sa srebrom umjetno načini, ako u prirodnom zlatu toliko srebra nema, koliko omjer 1 : 3 zahtijeva.

Kod afiniranja kuha se prirodno zlato s gustom sumpornom kiselinom. Srebro, bakar i druge primiješane kovine prelaze u sulfate, zlato zaostaje. (Najzgodnije je, ako nema preko 25% zlata i 10% bakra.)

Kemijski čisto zlato dobit ćemo kao sitan tamno smeđi prah, ako rastopimo kupovno zlato u zlatotopki, rastopinu jako razrijedimo s vodom i onda pomiješano s rastopinom ferosulfata. (Redukcija.)

$$AuCl_3 + 3\,FeSO_4 = Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3.$$

God. 1906. bila je svjetska produkcija zlata 578 tona.

Koloidalno se zlato dobiva polaganom redukcijom auroklorida pomoću formaldehida, ili pomoću električnoga svijetlog luka, s kojim se raspr̀si zlato elektroda u destiliranoj vodi. (Elektraurol.)

Koloidalno zlato bojadiše staklo prozirno crveno. (Rubin staklo.)

Zlato je žuta, vrlo sjajna kovina. Prirodno je zlato često uleđeno u sitne lece (kocke ili osmerce), koji su ponajviše složeni u vlaknaste nakupine.

Zlato je gotovo tako mekano kao olovo, ali vanredno kovko. Dade se rastanjiti na listiće, koji propuštaju svjetlost zelene boje. Od 1 *g* zlata može se načiniti fina žica, koja je 2·5 *km* duga. Zlato se tali kod 1064° C, a da ne apsorbira kisika.

Zlato se ne mijenja ni na suhom ni na vlažnom uzduhu, a ni u vodi, ne rastapa se ni u jednoj kiselini, ali se lako spaja s klorom u *AuCl*, aurikloridu, koji se topi u vodi. (Slično djeluje *Br* i *J*.) Stoga se zlato topi u zlatotopki.

Samo se zlato upotrebljava tek u formi listića i za pozlaćivanje stakla i porcelana, jer je odviše meko. Obično se legira ili s bakrom (crveno karatiranje = crveno zlato) ili srebrom (bijelo karatiranje). Od tih se slitina priređuje zlatni novac i zlatna roba.

Za zlatnu su robu propisane ove 4 legure: br. 1 sa 920, br. 2 sa 840, br. 3 sa 750 i br. 4 sa 580 dijelova zlata u 1000 dijelova slitine.

Mnogi se predmeti pozlate. Neki se pozlate u vatri pomoću zlatnoga amalgama ili organske rastopine zlata, najčešće pak galvanskim putem pomoću cijanida.

Spojevi zlata.

Zlato gradi dva niza spojeva Auro $(\overset{\text{I.}}{Au})$ i Auri $(\overset{\text{III.}}{Au})$ spojeve.

Svi su spojevi zlata nepostojani. Grijanjem se raspadaju, a ostaje kovina.

Zlatni klorid, $AuCl_3$ može se dobiti sintezom, obično pak rastapanjem zlata u zlatotopki.

To je smeđe crvena kristalinična tvar, koja se već kod isparivanja rastopine djelimice raspada na *AuCl* i Cl_2. U vodi se lako topi. S *HCl* postaje aurikloro vodična kiselina, $HAuCl_4$. To su žute iglice, koje se u vodi lako tope. Natrijska sô, $NaAuCl_4$ upotrebljava se pod imenom zlatna sô u fotografiji.

Aurioksid, Au_2O_3 dobiva se taloženjem zlatnoga klorida sa MgO. Smeđi prašak od zlatnoga oksida raspada se kod 250° C na svoje elemente. Rastopi li se taj prah u razvodnjenoj dušičnoj kiselini, dobit će se žuto crveni prah H_3AuO_3, zlatna kiselina, koja se topi u alkalijama stvarajući soli aurate.

Zlatni sulfid, Au_2S_3 dobiva se kao crno smeđ talog, ako uvodimo H_2S u rastopine zlata.

Reakcije na zlato. Sumporni vodik taloži iz hladnih rastopina crno smeđi zlatni sulfid, koji se topi u amonijskom hidrosulfidu. Iz rastopina zlatnih soli odvaja zelena galica smeđi talog od zlata. Gdje god se suhi talog tiska, pojavit će se žuta boja i sjaj zlata.

U tehničkoj se praksi određuje zlato kupelacijom s olovom. Nakon taljenja zaostaje u kupeli (ili kapeli) samo zlato i njemu eventualno primiješano srebro. Legura se rastanji i pomoću dušične kiseline vadi srebro. Zlato ostaje samo.

Dali zlatna roba zaista odgovara numeraciji, određuje se pokusom na crt. Na liditu ili kremenom škrilju potegne se potez sa zlatnom robom i s iglom određene finoće. Obje se crte namoče dušičnom kiselinom i pazi na promjenu poteza. Ako u robi nema zlata, nestat će poteza sasvim. Što se on manje gubi utjecajem dušične kiseline, to više sadrži zlata.

Pregled elemenata skupine bakra.

Premda elementi bakar, srebro i zlato pripadaju istoj grupi prirodnoga sustava kano i *Li* i *Na*, ne vidimo između njih toliko sklada u svojstvima, koliko kod ostalih grupa. Najviše sličnosti pokazuju oni u svojim oksidima, koji su sastavljeni po sustavu M_2O. Bakar osim toga gradi oksid CuO, a zlato Au_2O_3.

Bakar je u svojim spojevima uvijek dvovalentan, srebro je jednovalentno, a zlato jedno- i trovalentno.

Srebro i zlato zovu se zajedno s platinom poradi lijepe boje, nepromjenljivosti i stalnosti na uzduhu i zbog otpora proti kemijskim utjecajima **drage kovine.**

Elementi skupine cinka.

Cinak (Tutija), Zn = 65.37.

Cinčana rudača tutijevac upotrebljavala se već u starom vijeku za proizvođenje žute mjedi. Tek u srednjem vijeku donijeli su cinak iz Kine i Istočne Indije u Evropu, gdje se tutija proizvodi tek počevši od 18. stoljeća.

Najvažnije cinčane rudače jesu: Tutijevac ili smitsonit (plemenita kalamina), $ZnCO_3$; cinčani blistavac ili sfalerit, ZnS; cinkit, ZnO; kremena kalamina ili hemimorfit, $Zn_2SiO_4 + H_2O$. Tih rudača imade u Belgiji, Engleskoj, Španjolskoj i u Šleskoj, a kod nas u Ivančici.

Cinak se vadi u glavnom iz tutijevca i cinčanoga blistavca.

Rudače se prvo prže; tim nastaje cinčani oksid, a izlazi CO_2, H_2O i SO_2. Cinčani oksid reducira se s ugljenim praškom (koks) kod 1300°—1400° na cinak:

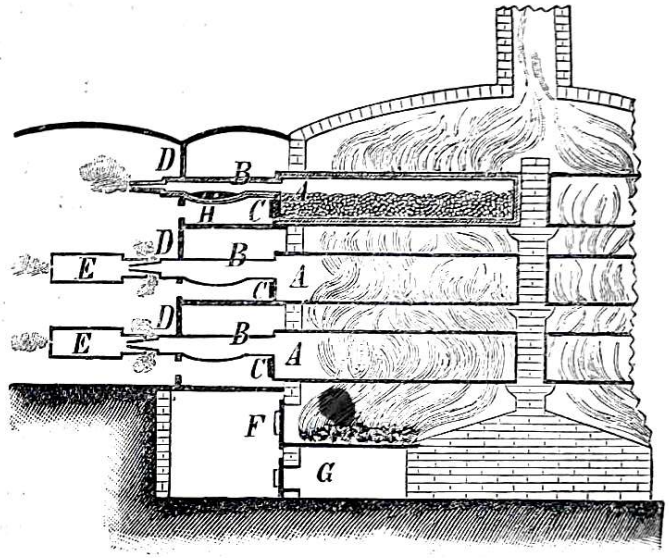
$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$$
$$ZnS + 3\,O = ZnO + SO_2$$
$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Budući da je temperatura redukcije cinčanoga oksida viša, nego vrelište cinka (oko 1000°), to se kod redukcije tvore cinčane pare, koje destiliraju, pa se zgusnu u odvodnim cijevima. Kapljice tutije kapaju u predloške.

Redukcija se vrši u mufolama od vatrostalne gline, u koje su utaknute odvodne cijevi savinute poput koljena (šleski metod), ili se redukcija

izvodi u cijevima (retortama), (belgijski metod.). Po više mufola (ili cijevi) ugrađeno je u jednu peć.

Na prednjoj strani imadu mufole (*A*) 2 otvora (Sl. 92.). U gornji otvor zataknuta je glinena predloška *B* (temperatura je nešto iznad tališta *Zn*). U njoj se skupi *Zn*. Na početku



Sl. 92.

destilacije nataknu se na cijevi *D* još limeni valjci *E*, u kojima se hvata cinčani prah (sublimat). Kasnije sagori kod *D* izlazeći *CO*, na CO_2. Na drugi otvor *C* vade se ostaci. Za vrijeme destilacije zatvoren je taj otvor glinenom pločom. U svaku se mufolu metne do 50 *kg* smjese.

Sirovi cinak stali se, izlije u ploče i dolazi kao kupovni cinak u trgovinu. Njemu su primiješane male količine kadmija, olova, tragovi arsena i sumpora.

U novije se doba proizvodi mnogo cinka elektrolizom.

Pokusi: 1. Taljenje i sagorijevanje cinka. 2. Rastapanje cinka u razblaženim kiselinama i lužinama.

Cinak je modrikasto bijela sjajna kovina krupno kristalinična sloga. (Specifična težina = 7.) Na običnoj je temperaturi krhak, kod 100—150° može se savijati, kovati i razvlačiti, a kod 200° opet je tako krt, da se može stući na prah. Tali se kod 433°, a vri kod 950° C[1]).

Na suhu ne potamni cinak kod obične temperature, na vlažnom zraku preobuče se tankom sivom vrstom bazičnoga cinčanog karbonata, koji kovinu čuva od dalje oksidacije. Ugrije li se cinak do 500° C, da zrak može

---

[1]) Jedan volumen klora i jedan volumen cinčanih para daju jedan volumen plinovitoga cinčanoga klorida a ne dva. Iz toga slijedi, da molekuli cinčanih para sadrže samo 1 atom cinka.

pristupiti, zapalit će se i sagorjet će vrlo svijetlim plamenom na cinčani oksid:

$$Zn + O = ZnO + 85400 \text{ kal.}$$

Kupovni cinak rastapa se u razblaženim kiselinama, kemijski čisti cinak topi se u solnoj i sumpornoj kiselini veoma polagano, jer se pokrije mjehurima vodika. Rastapanje se pospješi, ako se cinak stavi u doticaj s platinom, ili ako se tekućini dodaje nešto platinklorida:

$$Zn + 2\,H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

U dušičnoj kiselini topi se i kemijski čisti cinak lako, a prema koncentraciji tvore se ne samo dušični oksidi nego i amonijak:

$$Zn + 2\,HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2$$
$$HNO_3 + 4\,H_2 = NH_3 + 3\,H_2O.$$

Cinak se topi i u vrelim lužinama razvijajući vodik i gradeći cinkate:

$$Zn + 2\,KOH = Zn(OK)_2 + H_2.$$

Cinak se upotrebljava za mnoge svrhe. Od njega se izrađuje cinčani lim, lijevaju se razni predmeti, a s njim se sastave mnoge kovine u slitine. Njim preobuku (galvaniziraju) željezo. Treba ga u galvanskim člancima, za razvijanje vodika i kano sredstvo za redukcije u kiselim i lužnatim rastopinama (cinčani prah). Od njega prave sve cinčane spojeve.

G. 1908. proizvelo se u svemu 738.000 tona cinka.

Cinčani oksid, ZnO nalazi se u prirodi kao ruda cinkit. Proizvodi se naveliko sagorijevanjem cinčanih para na uzduhu:

$$Zn + O = \mathbf{ZnO}.$$

Cinčane pare vode se u zidane komore. Njima ususret ide ugrijani uzduh. Cinčane pare sagore na rahli amorfni prah, koji je žut, dok je vruć, a kad se ohladi, bijele je boje.

Žarenjem cinčanoga karbonata dobiva se također cinčani oksid:

$$ZnCO_3 = \mathbf{ZnO} + CO_2.$$

Cinčani oksid ne topi se u vodi, ali se topi u kiselinama i u lužinama.

Cinčani oksid upotrebljava se u medicini (flores cinci) i kao bijela akvarelna i uljena boja pod imenom cinčana bjelila. *Cinčano bjelilo ne pocrni u zraku, u kojemu imade sumpornoga vodika* (jer je i ZnS bijele boje).

Cinčani hirdoksid; $Zn(OH)_2$ sliježe se kao bijel sipak amorfan talog, ako dolijemo rastopini koje cinčane soli nešto lužine. U višku lužine se rastapa gradeći cinkate, ali se rastapa i u amonijaku (razlika od $Al(OH)_3$) i u kiselinama:

$$ZnSO_4 + 2\,KOH = \mathbf{Zn(OH)_2} + K_2SO_4$$
$$Zn(OH)_2 + 2\,KOH = Zn(OK)_2 + 2\,H_2O.$$

Cinčani sulfid, ZnS nalazi se u prirodi kao cinčani blistavac ili sfalerit. Umjetno se dobiva taloženjem koje rastopine cinčane soli s amonijskim hidrosulfidom kao bijel talog, koji se lako topi u kiselinama.

Cinčani klorid, $ZnCl_2$ postaje, ako cinak sagori u kloru ili ako cinčani oksid destiliramo sa salmijakom:

$$ZnO + 2\,NH_4Cl = \mathbf{ZnCl_2} + 2\,NH_3.$$

To je bijela prozračna krutina, koja se na uzduhu brzo razmoči.

Iz rastopine cinka u solnoj kiselini lede se leci $ZnCl_2 + aq.$

Iz tih se ledaca ne može grijanjem dobiti sam cinčani klorid, jer se kod toga djelomice raspada.

Suhi cinčani klorid tali se kod 250°, a može se ugrijati do 400°, a da ne hlapi; zato se upotrebljava kao kupelj, u kojoj se predmeti mogu zagrijavati na ove temperature.

Cinčani klorid gradi s amonijskim kloridom i kloridima alkalija dvostruke soli.

Vodenom rastopinom cinčanoga klorida impregnira se drvo. Cinčani amonijski klorid upotrebljava se za lemljenje, smjesa od ZnO i suhoga $ZnCl_2$ za lem. Suhi cinčani klorid upotrebljava se u kemiji, jer željno privlači vodu.

Cinčani sulfat, $ZnSO_4$ proizvodi se prženjem cinčanoga blistavca ili rastapanjem cinka u razblaženoj sumpornoj kiselini. Iz vodene rastopine ledi se cinčani sulfat sa 7 molekula vode u providne rombijske prizme bez boje. Ti se leci zovu bijela ili cinčana galica. S alkalijskim sulfatima gradi cinčani sulfat dvostruke soli sa 6 molekula lečane vode. Na jakom se usijanju rastvori na ZnO, SO_2 i O.

Cinčani sulfat upotrebljava se za liječenje i u bojadisarstvu kano močilo.

Cinčani karbonat, $ZnCO_3$ nalazi se u prirodi kao ruda smitsonit ili tutijevac. Taložimo li rastopinu cinčane soli s alkalikarbonatom, dobit ćemo različito sastavljene bazične karbonate, koji su svi bijeli, amorfni u vodi netopivi prašci.

Analitičke reakcije na cinak. Amonijski sulfid obara iz rastopine cinčanih soli bijel talog od ZnS, koji se topi u HCl. Alkalija i amonijak slažu bijel talog od $Zn(OH)_2$, koji se topi u višku reagensa.

Žare li se cinčani spojevi na ugljenu pomoću duhaljke, uhvatit će se na ugljenu oko žarenoga mjesta žuta nahuklina, koja pobijeli, kad se ohladi. Prže li se cinčani spojevi na ugljenu, pa se namoče kobaltnom rastopinom i žare ponovno, pozelenjet će.

Kadmij, Cd = 112·4.

Kadmij se nalazi u prirodi u rudači grinokitu *(CdS)*, a česti je pratilac cinčanih rudača.

Kadmij se dobiva zajedno s cinkom redukcijom i destilacijom onih rudača, u kojima ga imade uz cinak. Budući da kadmij lakše hlapi nego cinak, destilira on ponajprije i sagori na CdO, a s njim zajedno sublimira

nešto cinka, a nešto sagori na ZnO. Taj se prah reducira s ugljenom i podvrgne ponovnoj destilaciji.

Kadmij je poput kalaja bijela sjajna mekana kovina kristalična sloga. (Sp. tež. = 8·6, talište 315°, vrelište 770°.) Molekuli kadmijskih para sastoje od 1 atoma.

Kadmij se upotrebljava ponajviše za lako taljive slitine. Žari li se kadmij na zraku, sagori na smeđi

Kadmijski oksid, CdO. Kadmijski oksid proizvodi se još i žarenjem kadmijskoga karbonata ili hidroksida. Boja kadmijskoga oksida dovela je do otkrića kadmija (1817.).

Kadmijski hidroksid, $Cd(OH)_2$ pada kao bijel drhtaličast talog, ako rastopini kadmijske soli dodajemo lužine. Talog se ne topi u lužinama; u amonijaku i u kiselinama se topi.

Kadmijski sulfid, CdS nalazi se u prirodi kao ruda grinokit.

Vodimo li H_2S u rastopinu koje kadmijske soli, odvaja se CdS kao amorfan žut talog, koji se ne topi u hladnim razblaženim kiselinama, niti u amonijskom sulfidu. Upotrebljava se kao žuta boja (kadmijsko ili briljantno žutilo), koja je postojana prema sumpornom vodiku.

Soli kadmija otrovne su kao i cinčane soli, s kojima su izomorfne. Iz rastopina kadmijskih soli izlučuje cinak kovinu. Neke se soli upotrebljavaju za liječenje i u fotografiji.

Kadmijski klorid, $CdCl_2$ ledi se sa 2 aq, i može se bez rastvorbe sušiti.

Kadmijski jodid, CdJ_2 ledi se u ljuščicama biserna sjaja. Topi se lako u alkoholu a služi u fotografiji.

Kadmijski sulfat, $CdSO_4$ dobiva se rastapanjem kadmija ili kadmijskoga oksida u sumpornoj kiselini. Ledi se sa 7 aq. Služi u medicini.

Reakcije na kadmij. Topive soli kadmija slažu sa sumpornim vodikom žut talog od CdS, koji se ne topi u amonijskom sulfidu. Hidroksidi alkalija daju bijel talog od kadmijskoga hidroksida, koji se ne rastapa u višku reagensa. Ako se žare kadmijski spojevi pomiješani sa sodom na ugljenu pomoću duhaljke, uhvatit će se na ugljenu žuto smeđa nahuklina, koja se prelijeva poput paunova pera.

Živa (Hydrargyrum[1]), Hg = 200.

Živu spominje već Teofrast (oko god. 300 prije Isusa) pod imenom tekuće srebro. Stari su narodi cijenili španjolsku rumenicu, kao crvenu slikarsku boju, a znali su iz nje vaditi živu. Ona im je služila kod pozlaćivanja u vatri. U vrijeme alkemije mnogo su izučavali živu i njezine spojeve, jer su je smatrali temeljem svih kovina. Mislili su na pr., da treba živu samo žuto bojadisati i udesiti je tako, da bude vatrostalna, pa bi od nje postalo zlato.

[1]) Riječ hydrargyrum složena je od grčke riječi hydor (voda) i argyros (srebro).

Živa se nalazi u prirodi samorodna u sitnim kapljicama, ponajviše pak u rumenici ili cinabaritu, HgS. Ima je u Almadenu (Siera Morena) u Španjolskoj, u Idriji, Kaliforniji, Kini i Japanu, na Uralu i Kavkazu; manje rumenice ima kod Čabra u Gorskom kotaru, kod Ripnja u Srbiji, kod Trogira i Šibenika u Dalmaciji.

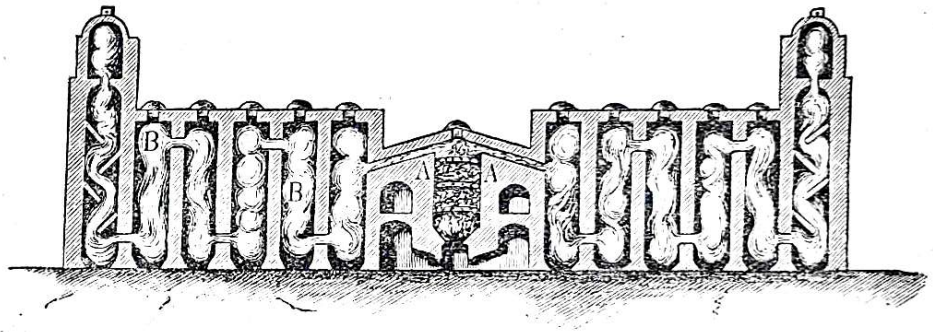
U Idriji se živa vadi iz rumenice ili jednostavnim prženjem ili žarenjem s vapnom.

Rude u kojima je više žive, pomiješaju se s vapnom, ta se smjesa žari u željeznim ili glinenim valjkastim retortama ili mufolama. Živa prehlapi i kondenzira se u željeznim cijevima, koje se hlade vodom:

$$4\,HgS + 4\,CaO = 4\,Hg + 3\,CaS + CaSO_4.$$

Najčešće pak prže živine rudače same zase.

Živin oksid, koji bi se mogao stvarati, raspada se već kod 600° C na živu i na kisik. Pare, što u glavnom sastoje od Hg i SO_2, vode se u niz



Sl. 93.

komora (B), u kojima se veći dio žive kondenzira. Na svršetku ulaze pare u tornjeve, u kojima preko nagnutih ploča teče voda (Sl. 93.).

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2.$$

Živa, koja se nakupi na dnu komora, nije čista, već je onečišćena čađom i prašinom, ali i drugim kovinama. Stoga se ona procijedi kroz kožu, a onda još destilira u vakuumu.

Živa se može očistiti od kovnih primjesina padanjem (u finom mlazu) kroz visoki sloj razrijeđene dušične kiseline.

Živa dolazi u trgovinu u bocama od kovkoga željeza (34·5 kg).

God. 1907. produciralo se u svemu 3700 t žive; od toga u Austriji 572 t, a u Ugarskoj 50 t. 1 kg žive stoji oko K 5·30 (u Idriji).

Čista je živa veoma sjajna, kod obične temperature tekuća kovina, bijela poput srebra[1]). Kod —39·4° C ščvrsne se živa u bijelu kristaliničnu

[1]) Siplje li se živa na nagnuti papir ili staklenu ploču, razlit će se po njem u sitnim okruglim, sjajnim kapljicama. Nije li živa čista, bit će kapljice dugoljaste i ostavit će za sobom nesjajan trag.

krutinu nalik srebru, koja se može kovati. Živa hlapi pomalo i na običnoj temperaturi (zlatni listići, obješeni u boci iznad žive, pobijele). Ugrije li se živa bez pristupa uzduha, kipjet će kod 360° C. Volumna težina živinih para jednaka je raspolovljenoj atomnoj težini, molekuli žive sastoje od jednoga atoma.

Čista se živa ne mijenja kod obične temperature na suhom uzduhu.

Ako su joj primiješane druge kovine, pokrit će se tankom sivom pokožicom. Na vlažnom pak zraku pokrit će se nakon dugoga vremena i čista živa tankom pokožicom od živina oksidula.

Ugrije li se živa do blizu njezina vrelišta, pokrit će se crvenim ljuščicama od HgO. Živin se oksid u jačoj žari raspada opet na Hg i O.

Živine pare, sitno razdijeljena živa i svi topivi živini spojevi žestoki su otrovi.

Živa se topi u koncentriranoj sumpornoj i dušičnoj kiselini, u solnoj se kiselini ne topi. S halogenim elementima i sa sumporom spaja se direktno.

Mnoge kovine tope se u živi ili se spoje s njom. Te rastopine i spojeve zovemo amalgami.

Amalgami kalija i natrija tvore određene spojeve na pr. Hg_6Na, Hg_2Na uz razvijanje znatnih množina topline; amalgami kalaja i olova predstavljaju nam krute rastopine (miješane lece); amalgam cinka obična je smjesa.

Od tehničke su važnosti kalajni, srebrni i zlatni amalgam.

Živa se upotrebljava za dobivanje zlata i srebra, za pozlaćivanje i posrebrivanje u vatri, za pravljenje zrcala, za punjenje mnogih fizikalnih aparata (barometri, termometri, zračne sisaljke) i za proizvođenje živinih spojeva. U masti sitno razdijeljena živa služi u medicini.

Živa gradi dva niza spojeva: merkuro-spojeve i merkuri-spojeve.

Merkuro spojevi.

Merkurooksid, Hg_2O ili živin oksidul smeđe je crn prah, koji se dobiva namjesto hidroksida taloženjem koje merkurosoli sa KOH. Na svjetlosti (brže kod 100° C) raspada se na HgO i Hg.

Merkuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2$ postaje, ako hladna razblažena dušična kiselina djeluje na živu. Ledi se u prozirnim pločama, koje se u malo vode tope. S mnogo vode rastvara se hidrolitički odlučujući žutu, u vodi netopivu sô sastava $Hg_2{-}^{OH}_{NO_3}$. Merkuroion slabo je bazičan. U rastopini prelazi utjecajem kisika uzduha sporo u merkurinitrat. Dodaje li se rastopini malo žive, pretvorit će se opet u merkurospoj.

Merkuronitrat se upotrebljava za tipsanje dlaka kod pravljenja šešira, kod pozlaćivanja i posrebrivanja. U nekim krajevima prave od te soli bjelilo, koje služi kao kosmetičko sredstvo, ali je škodljivo.

Merkurokloríd, Hg_2Cl_2 ili kalomel nalazi se u prirodi kao ruda

živina rogovača. Dobiva se taloženjem rastopine merkuronitrata s kuhinjskom soli, kao bijeli težak prah:

$$2\,HgNO_3 + 2\,NaCl = Hg_2Cl_2 + 2\,NaNO_3.$$

Naveliko se proizvodi sublimacijom smjese od merkuriklorida i žive. Namjesto merkuriklorida može se uzeti merkurisulfat i natrijski klorid:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2;\quad HgSO_4 + 2\,NaCl + Hg = Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4.$$

Sirovi se merkuroklorid mora isprati vodom, a onda alkoholom, da se iscrpe primiješani merkuriklorid, koji je veoma otrovan.

Merkuroklorid ne topi se ni u vodi, ni u kiselinama, jedino se u zlatotopki raspada na merkuriklorid i živu. S hidroksidima alkalija daje smeđe crni merkurooksid, s amonijakom pocrni, jer postaje merkuroamonijski klorid Hg_2NH_2Cl, koji je crne boje i živa. Zbog toga prelaza merkuroklorida u crni spoj, dobio je ime kalomel[1]).

Kalomel je veoma cijenjen lijek.

Merkuri spojevi.

Merkurioksid, HgO ili živin oksid proizvodi se zagrijavanjem žive uz pristup uzduha do blizu vrelišta ili kalciniranjem živina nitrata.

Suhim putem dobiveni HgO crven je kristaliničan prašak. Mokrim putem dobiva se HgO kao amorfni žuti prašak, ako se koja merkurisol taloži s lužinom.

Kada se griju, potamne obadvije modifikacije[2]), a kada se opet ohlade, žuto su crvene boje. Na crvenom usijanju raspada se živin oksid na živu i kisik.

U kiselinama se HgO topi i prelazi u merkurisoli.

I žuti i crveni živin oksid služe za liječenje.

Merkurisulfid, HgS. Uvodimo li sumporni vodik u rastopinu koje merkurisoli, pada crni talog od merkurisulfida. Izmiješamo li živu sa sumpornim praškom u tarionici, pa tu smjesu ugrijemo, postat će također crni živin sulfid.

Sublimiramo li crni sulfid (bez pristupa uzduha), dobit ćemo crveni sublimat. U prirodi se nalazi HgS kao ruda rumenica, cinober ili cinabarit u crvenim prozirnim kristaliničnim nakupinama ili gustim masama, rjeđe u prozirnim lecima, koji su crveni kao rubin.

Crveni se sulfid proizvodi umjetnim načinom tako, da se živa (ili crni sulfid) neprestano mućka s rastopinom kalijskih polisulfida, a usto pomalo grije. Na taj se način dobiva veoma sitan i nježan prašak vatrene crvene boje, koji se u trgovini zove vermiljon.

---

[1]) Grčka riječ kalos znači lijepo, a melas = crn.

[2]) Slično, kano ZnO.

Merkurisulfid rastapa se samo u zlatotopki; ako se prži, izgara sumpor na sumporni dioksid, a živa ostaje elementarna. (Dobivanje žive.)

Rumenica i vermiljon služe kao crvene mineralne boje.

Merkuriklorid, $HgCl_2$, ijetki sublimat ili sublimat naprosto, dobiva se djelovanjem klora (zlatotopke) na živu ili rastapanjem merkurioksida u solnoj kiselini. Uvelike se proizvodi sublimacijom smjese od merkurisulfata i natrijskoga klorida:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = \boldsymbol{HgCl_2} + Na_2SO_4.$$

Merkuriklorid ledi se u igličaste prizme oštra ukusa, koje se tope u vodi, a još laglje u alkoholu. (Kod obične se temperature topi 1 *g* $HgCl_2$ u 15 *g* vode, kod 100°C 1 *g* $HgCl_2$ u 1·8 cm^3 vode.) Kada se ugrije, tali se prvo, a onda ključa i prelazi u zelenkaste pare, koje na hladnijim mjestima sublimiraju. Dodaje li se rastopini $HgCl_2$, koja zbog hidrolitične rastvorbe reagira kiselo, kuhinjske soli ili KCl, reagirat će rastopina neutralno, jer su postale dvostruke soli $HgCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$.

Dodaje li se rastopini merkuriklorida stanosoli, reducirat će se na merkuroklorid, a onda na živu.

S amonijakom slaže merkuriklorid bijeli talog od merkuriamonklorida, $HgNH_2Cl$. Taj se spoj upotrebljava pod imenom bijeli precipitat u medicini.

Sublimat je najotrovniji spoj žive, djeluje još i u rastopini 1 : 1000 antiseptično. Kao ustuk služi bjelance od jajeta.

Merkuriklorid se upotrebljava za konzerviranje drva (kijaniziranje željezničkih podvlaka), životinjskih koža i anatomskih preparata, kao veoma sigurno sredstvo za desinfekciju, za pisanje katuna, izjedanje čelika i za proizvođenje drugih živinih spojeva.

Merkurijodid, HgJ_2. Dolijemo li rastopini merkurisoli jodkalija, odvojit će se talog, koji je u prvom mahu žute boje, ali naskoro pocrveni. Ugrije li se crveni HgJ_2, prelazi kod 150°C u žutu modifikaciju, ohladi li se ta, postaje opet crveni živin jodid.

Mekurijodid ne topi se u vodi, ali se lako topi u rastopini KJ. Dodajemo li toj rastopini lužine, možemo s njom dokazati i najmanje količine amonijaka ili amonijskih soli, jer s njima daje žutu boju ili smeđi talog (ako je mnogo NH_3). Ta je smjesa poznata pod imenom Nesslerov reagens.

Merkurisulfat, $HgSO_4$. Ugrije li se živa s koncentriranom sumpornom kiselinom, nastat će Hg_2SO_4, a uz to se razvija SO_2; dodaje li se višak sumporne kiseline, prelazi merkurosulfat uz ponovno razvijanje sumpornoga dioksida u merkurisulfat:

$$2\,Hg + 2\,H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O;$$
$$Hg_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,\boldsymbol{HgSO_4} + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Merkurisulfat ne topi se u vodi, ali s njom prelazi u žutu bazičnu sô.

Merkurinitrat, $Hg(NO_3)_2$ dobiva se rastapanjem žive u toploj koncentriranoj dušičnoj kiselini. To je kristalična masa, koja se na uzduhu lako razmoči, s mnogo vode prelazi u žutu bazičnu sô.

Analitički dokaz žive. Suhi živini spojevi odvoje živu, ako se žare sa sodom. Rastopine živinih soli kušaju se sa solnom kiselinom. Pada li talog, to on s amonijakom pocrni (merkuro spoj). Ako ne pada talog, dodajemo kalijske lužine. Žuti talog od HgO kazuje na merkurispoj. S rastopinom kalijskoga jodida dobiva se u tom slučaju crveni talog od HgJ_2.

Kapnemo li kapljicom koje god živine soli na bakarni lim, ostat će siva mrlja, koja pobijeli i postaje sjajna, ako je trljamo. Grije li se lim iščeznut će živa.

Pregled elemenata grupe cinka.

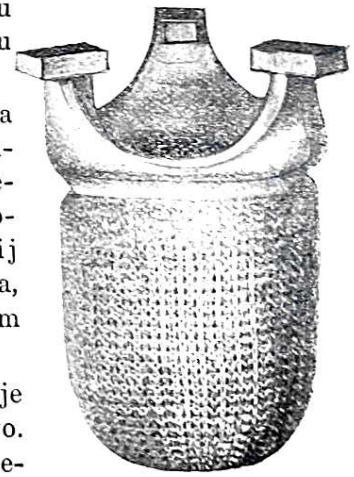
Elementi zinak, kadmij i živa pokazuju mnogo sličnosti u svojim svojstvima. Sve su one dvovalentne, molekuli njihovih para sastoje se od 1 atoma. Najsličnije su *Zn* i *Cd*, koji po svojim svojstvima sjećaju na *Mg* i *Be*, dok svojstva žive opet sjećaju na ona bakra i srebra.

Fizikalna svojstva mijenjaju se i ovdje s atomnom težinom. Tako na pr. tališta i vrelišta padaju porastom atomne težine. U istom smjeru pada i afinitet naprama kisiku, topivost u kiselinama i t. d.

Od cinka i kadmija poznat je samo jedan niz spojeva, živa gradi dva niza.

Elementi grupe cera.

U sredini periodskoga sistema uvršten je čitav niz rijetkih kovina. U novije vrijeme zadobile su neke od njih praktičnu važnost, jer se njihovi oksidi upotrebljavaju u rasvjetne svrhe.



Sl. 94.

Pločice cirkonoksida služe namjesto vapna za proizvođenje Drumondove svjetlosti. Od oksida tora i cera sastoje se mreže Auerovih žarnica (90% toroksid, 1% ceroksid). U prirodi imade cera u ceritu, a torij se vadi iz torita, monazita i drugih ruda, koje se nalaze na pr. u t. zv. monazitnim pjescima Kanade i Brazilije.

Cerit sadrži kojih 60% cera. Cer nalikuje po boji na željezo, pruživ je i mekan kao olovo. Na zraku se oksidira polagano, kod više temperature sagori. Iz slitine od 70% cera i 30% že-

ljeza vrcaju iskre, kad se čelikom kreše. Od cera poznajemo dva oksida Ce_2O_3 i CeO_2.

Mreže Auerovih žarnica. Tkanje od pamuka, umjetne svile i dr. moči se u vodenu rastopinu smjese od 99% torijskoga nitrata i 1% nitrata cera, suši se i spali. Skelet žari se plamenom komprimiranoga rasvjetnoga plina, da bude čvršći[1]). Jedna Auerova žarnica daje (uz potrošak od 120 l. rasvjetnoga plina na sat i uz pritisak od 40 *mm* vode) poprečno 60 norm. svijeća[2]), dakle 4 puta intenzivniju svjetlost od otvorenoga žiška, a s higijenske je strane povoljnija, jer razvija samo $^1/_4$ topline, CO_2 i H_2O.

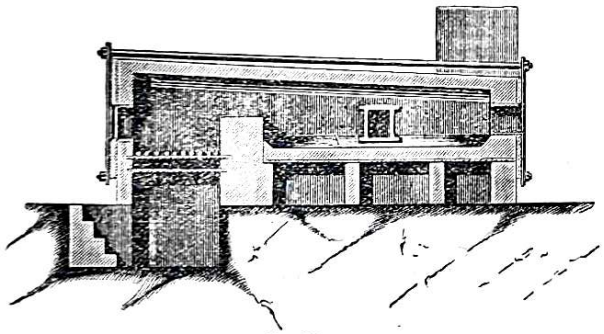
Ima stojećih i visećih (invertnih) Auerovih žarnica (Sl. 94.).

Elementi skupine kalaja.

Kalaj ili Kositer (Stannum), Sn = 119.

Kalaj se spominje već kod najstarijih naroda. Prve vijesti o praktičnoj porabi kalaja nalaze se u sanskrtu. Feničani su dovozili kositer već 1000 g. prije Krista iz Kasiterida, to jest iz današnje Engleske.

Kalaj se nalazi u prirodi poglavito u jednoj rudači, a to je kasiterit, SnO_2. Bilo ga je mnogo u Engleskoj (Cornvall) i u česko saskom rudogorju, a u velikim množinama ga imade na sundajskom otočju (Banca i Biliton). na poluotoku Malaki i u Australiji.



Sl. 95.

Gorski kasiterit (na primarnom nalazištu) izmiješan je drugim rudama, naplovljeni kasiterit (na sekundarnom nalazištu) obično je vrlo čist.

Za proizvođenje kalaja zdrobi se kasiterit, mulji s vodom, da se odvoji jalovina, i prži, da sagori arsen i sumpor njegovih rudnih pratilica. Ispržena ruda još jednom se mulji, onda se pomiješa s ugljenom i zgodnom talioničkom primjesom i reducira u plamenoj peći na kalaj (Sl. 95.).

U sirovu kalaju imade obično još i drugih kovina; od njih se kalaj očisti talenjem kod temperature, koja jedva prelazi 250° (talište kalaja).

God. 1908. proizvelo se u svemu 106.500 tona kalaja.

Pokusi s kalajem: 1. Šipku od kalaja ribamo i svinemo. 2. Listić od staniola zapalimo šibicom. 3. Staniol prelijemo s koncentriranom dušičnom kiselinom.

Kalaj je modrikasto bijela veoma sjajna kovina kristalična sloga, koja se može rastanjiti na veoma tanke listiće (staniol). (Specifična težina = 7·29,

[1]) Dobra mrežica izdrži 1000 sati gorenja.

[2]) Žarnice sa komprimiranim rasvjetnim plinom daju ca 800 *HS* (Hefnerovih svijeća).

talište 232°, vrelište 1.600°). Kod obične temperature je kalaj mekan, oko 200° postane tvrd i onda se može satrti u prah. Tare li se kalaj suknom, izdaje posebni miris, a previjamo li kalajnu šipku, to ona škripi, jer se u nutrinji trljaju kristalne plohe jedna o drugu.

Kod obične temperature ne mijenja se kalaj na uzduhu. Kod više temperature preobuče se smeđom pokožicom (kalajni pepeo). Staljeni kalaj upali se tek kada kipi (listići staniola mogu se šibicom zapaliti) i sagori na kalajni oksid.

Kalaj se topi u koncentriranoj solnoj i sumpornoj kiselini, gusta dušična kiselina oksidira ga na metakalajnu kiselinu. U alkalijama se kalaj topi i tvori s njima stanate. Razblažene kiseline i lužine djeluju također na kalaj, ali vanredno polagano.

Alotropijska modifikacija kalaja, koja je siva, bez sjaja (a spec. tež. 5·8), dobiva se, ako se kalaj hladi na —49° C.

Od kositera se izrađuju razne posude i sprave, predmeti za luksus i igračke, slitine i kemijski preparati, njime se kalajišu bakreni i željezni predmeti (bijeli lim), a u staniol se umataju razne jestvine (sir, čaj, slatkiši).

Slitine s kalajem jesu razne bronze (zvonovina, topovina), britanija kovina (kalaj i antimon). U kalajnim slitinama, koje dolaze u doticaj s jelom ili pićem, ne smije biti više nego 1% olova.

Kalaj ili kositer gradi dva niza spojeva. U stano-spojevima je kalaj dvovalentan, a u stani-spojevima je četverovalentan.

Spojevi kositera.

Stanoklorid, $SnCl_2$ dobiva se rastapanjem kalaja u vrućoj gustoj solnoj kiselini. Iz rastopine lede se monoklinski leci $SnCl_2 + 2H_2O$, koji se u trgovini zovu kalajna sô. Suhim putem dobiva se $SnCl_2$ žarenjem kalaja u struji klornoga vodika. To je bijela kristalinična masa, koja se lako tali (250° C), a može se i destilirati (oko 600° C).

Stanoklórid se topi lako u vodi, ali se iz rastopine nakon nekoga vremena odvoji bijel talog:

$$3\ SnCl_2 + O + H_2O = SnCl_4 + 2\ Sn(OH)Cl.$$

Rastopine stanoklorida djeluju stoga reduktivno. (Izlučivanje žive, srebra i zlata iz njihovih spojeva.)

Stanoklorid upotrebljava se u bojadisarstvu, u analitičkoj, i u preparativnoj kemiji.

Pomiješamo li rastopinu stanoklorida s rastopinom natrijskoga karbonata, odvaja se:

Stanohidroksid, $Sn(OH)_2$ kao bijel amorfan talog, koji se već grijanjem u vodi pretvori u smeđi stanooksid SnO:

$$SnCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = Sn(OH)_2 + 2\ NaCl + CO_2.$$

Na zraku se oksidira na kalajnu kiselinu. Stanooksid sagori na zraku u SnO_2.

Stanosulfid, SnS dobiva se kao amorfan poput čokolade smeđ talog, kada vodimo kroz rastopinu stanoklorida sumporni vodik. U amonijskom ili kalijskom (poli) sulfidu se topi gradeći s njim sulfostanat:

$$SnS + K_2S_2 = K_2SnS_3.$$

Staniklorid, $SnCl_4$. Kada kositer u kloru izgara ili kada se rastapa u zlatotopki, tvori se staniklorid. Uvodimo li klor u rastopinu stanoklorida, izlediti će se leci staniklorida, $SnCl_4 + 3\,H_2O$, koji dolaze u trgovinu pod imenom kalajna kompozicija.

Destiliranjem smjese od kositera i sublimata dobivali su već u srednjem vijeku staniklorid kao kapljevinu bez boje, koja se puši na zraku (spiritus furmans Libavii, 1605.).

Staniklorid je kapljevina bez boje, koja se na zraku puši i veoma lako kipi (115° C). Sa malo vode daje meku kašu (Butyrum stanni) nalik na maslac, u više se vode rastapa (kalajna solucija). Ugrije li se rastopina, pretvorit će se staniklorid u metakalajnu kiselinu:

$$SnCl_4 + 3\,H_2O = H_2SnO_3 + 4\,HCl.$$

Staniklorid tvori s kloridima alkalija dvostruke soli, od kojih se $SnCl_4 + 2\,NH_4Cl$ pod imenom „pink“ (engleski ružičasto) upotrebljava u bojadisarstvu.

Dodaje li se rastopini staniklorida amonijak ili koji alkalni karbonat, ispada:

Stanihidroksid, $Sn(OH)_4$ kao bijel drhtaličast talog, koji sušenjem prelazi u anhidroksid $O = Sn = (OH)_2 = H_2SnO_3$. Taj se talog topi u kiselinama, ali se topi i u lužinama gradeći s njima stanate:

$$H_2SnO_3 + 2\,NaOH = \boldsymbol{Na_2SnO_3} + 2\,H_2O.$$

Stoga se stanihidroksid $(SnOH)_4$ zove i kalajna kiselina, a H_2SnO_3 je metakalajna kiselina (analogija s ugljikom). Žarenjem prelazi metakalajna kiselina u anhidrid SnO_2 = stanioksid, koji se nalazi u prirodi u rudi kasiteritu.

Natrijski stanat dobiva se u velike ili taljenjem kasiterita s natrijskim hidroksidom:

$$SnO_2 + 2\,NaOH = \boldsymbol{Na_2SnO_3} + H_2O,$$

ili taljenjem kalaja sa sodom i salitrom.

Leci natrijskoga stanata dolaze u trgovinu pod imenom sô za prepariranje i upotrebljavaju se u bojadisarstvu.

Stanisulfid, SnS_2 dobiva se žarenjem kalajnoga amalgama sa sumporom i salmijakom u obliku veoma sitnih listića, koji su žuti i sjajni poput zlata, pa se zovu musivno zlato. Oni se upotrebljavaju za pozlaćivanje okvira za slike i t. d.

Ako vodimo sumporni vodik kroz rastopinu staniklorida, dobit ćemo stanisulfid, kao intenzivno žut talog, koji se topi u alkalisulfidima tvoreći s njima sulfostanate:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3.$$

Analitičke reakcije na kositer. Sumporni vodik taloži iz rastopina stano-spojeva smeđi stanosulfid, koji se topi samo u amonijskom polisulfidu, a iz rastopina stanisoli taloži žuti talog od stanisulfida, koji se topi u amonijskom sulfidu.

Cinak reducira kalaj iz svih kalajnih rastopina.

Ako se spojevi kalaja pomiješani sa sodom žare pomoću duvaljke na ugljenu, reducirat će se na kalaj.

Olovo (Plumbum), Pb = 207·1.

Olovo je bilo poznato već prastarim narodima.

Samorodno je olovo u prirodi veoma rijetko, njegovi su spojevi dosta rašireni. Najvažnija je olovna rudača olovni sjajnik (galenit), PbS; rjeđe su rudače: bijeli olovnjak (cerusit), $PbCO_3$; crveni olovnjak (krokoit), $PbCrO_4$; zeleni olovnjak (piromorfit), $Pb_3(PO_4)_2$; žuti olovnjak (vulfenit), $PbMoO_4$ i olovna galica (anglezit), $PbSO_4$.

Olovo se vadi naveliko ponajviše iz olovnoga sjajnika i to na dva načina.

1. **Proces precipitacije.** Usitnjeni olovni sjajnik tali se sa željeznom pilovinom i talioničkom primjesom, s kojom se druge rudne primjese stale u zguru, u okomitim cilindričnim pećima:

$$PbS + Fe = \boldsymbol{Pb} + FeS.$$

Olovo i zgura ispuštaju se od vremena do vremena.

2. **Posao prženja** vrši se ili u pržionicama ili u plamenim pećima. Kod dobivanja olova tim načinom razlikuju se dva perioda, u prvom se prže rudače, a u drugom se istaljivanjem dobiva iz njih olovo. U prvom se periodu pržI sjajnik kod što niže temperature uz pristup zraka. Jedan dio galenita prelazi u olovni sulfat, drugi u olovni oksid, a jedan dio ostaje nepromijenjen:

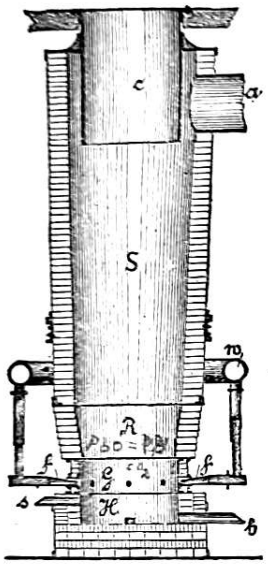
$$PbS + 2\,O_2 = PbSO_4; \quad PbS + 3\,O = PbO + SO_2.$$

U drugom se periodu povisi temperatura i priječi pristup zraka. Reakcijom između pojedinih proizvoda prženja i nepromijenjenoga olovnog sulfida izlučuje se olovo, koje na kosoj podini peći otječe u predloške, a sumporni dioksid, koji se tokom čitava postupka razvija, služi u drugom dijelu tvornice za proizvođenje sumporne kiseline:

$$PbSO_4 + PbS = 2\,\boldsymbol{Pb} + 2\,SO_2, \quad 2\,PbO + PbS = 3\,\boldsymbol{Pb} + SO_2.$$

Ako se uz olovni sjajnik u rudnim žilama nalaze i druge (bakarne i željezne) rudače, onda se sirova u stupi zdrobljena rudača prži kano prije u vodoravnoj plamenoj peći, a onda se u oknastoj (visokoj) peći reducira s koksima i zgodnom talioničkom primjesom, koja će sastaviti sa željeznim, bakrenim i drugim rudnim pratilicama lako taljivu zguru.

Ispržene taline, što se ispuštaju iz plamenih peći, sastoje se u glavnom iz smjese PbO sa $PbSO_4$ uz nešto olovnoga silikata, olovnoga sulfida i bakra kao Cu_2S. Pržine se razbiju na komade, pomiješaju s talioničkim primjesama (ispženim piritom), koje su potrebne za stvaranje zgure i sipaju se izmjenice sa koksom u visoku peć (8 *m*). Peć se isprva napuni gorućim drvima i koksom, koji se raspiruju pomoću 8—12 duhaljki (f), a onda se dodaje spomenute smjese i koksa. U *G* (Sl. 96.) izgaraju koksi na CO_2, koji s usijanim koksima viših slojeva tvori CO, a ovaj reducira kod *R* olovni oksid na olovo, olovni sulfat na sulfid, Fe_2O_3 na FeO. Željezni oksidul izlučuje Pb iz sulfida i iz silikata. Cu_2S ostane nepromijenjen. U stalku peći skupe se staljene mase. Drozga neprestano otječe, a 3—4 puta na dan ispušta se olovo. Na površini rastaljenih masa ščvrsne se olovni kamen, u kojem imade *Cu*, *Pb*, *Fe* i *S*, a ispod njega se nalazi staljeno sirovo olovo.



Sl. 96.

Sirovo je olovo tvrdo. Ono sadrži razne druge elemente (*Fe*, *Cu*, *Sn*, *Ag*, *Au*, *As*, *Sb*, *S*), od kojih se rastavi taljenjem kod što niže temperature.

Pokusi s olovom. 1. Na ugljenu se reducira pomoću duvaljke smjesa od masikota i sode. — 2. Na rastaljeno se olovo duše plamnnom duhaljke, koji oksidira. — 3. U rastopinu olovnoga acetata spusti se na niti obješen komadić cinka. Olovo će se izlučlti u kristalima, koji se slažu u granate oblike.

Čisto je olovo modrikasto siva sjajna kovina. Budući da se na zraku brzo preobuče tankom vrstom od olovnoga suboksida, to je olovo, što dolazi u trgovinu, sive boje. Ta kožica čuva olovo od dalje oksidacije. Čisto je olovo tako mekano, da na papiru ostavlja trag i da se može rezati nožem. Dade se rastanjiti na ploče (folije) i razvlačiti na žice i cijevi. (Sp. je težina 11·4.) Tali se već kod 335° C (vrel. 1500—1600° C). Grije li se staljeno olovo na zraku, pokrit će se na svojoj površini olovnim pepelom, koji daljim zagrijavanjem prelazi u žuti olovni oksid (masikot). Čista voda utječe uz istodobni pristup zraka ili CO_2 na olovo tako, da se tvore otrovne rastopine:

$$Pb + O + H_2O = Pb(OH)_2; \quad Pb(OH)_2 + 2\,CO_2 = Pb(HCO_3)_2.$$

Prirodna se voda može voditi u olovnim cijevima, jer u njoj imade uvijek toliko rastopljenih karbonata i sulfata, da se cijevi iznutra doskora oblože čvrstom korom (od olovnoga sulfata i karbonata), koja priječi dalji utjecaj vode na olovo.

Olovo se topi u vreloj, koncentriranoj sumpornoj i u razblaženoj dušičnoj kiselini, ali ako do njega može da pristupi zrak, to će se rastopiti polagano i u octenoj kao i u drugim organskim kiselinama. Olovo i njegovi spojevi su otrovni. Olovna prašina, olovne pare i sve olovne rastopine proizrokuju grčeve u crijevima, a često su i smrtonosne.

Olovo se upotrebljava u mnoge svrhe. Od njega se prave žice, lim i cijevi, različito streljivo, njima se spajaju željezne cijevi i učvršćuje željezo u kamen. U kemijskoj velikoj industriji trebaju olovo za olovne komore i kotlove u fabrikaciji sumporne i fluorovodične kiseline i dr.

Neke su slitine olova također od velike važnosti. Štamparska slova prave se od slitine antimona s olovom (1 : 4), slitina za lemljenje (kod niske temperature) slivena je od jednakih djelova olova s kalajem, a sačmenina pravi se od olova, kojemu je primiješano 0·5% arsena. Olovne ploče trebaju za akumulatore. Od olova se prave svi njegovi spojevi.

Spojevi olova s kisikom i sumporom.

Olovni oksid, PbO dobiva se kao žuti prašak, ako na staljeno olovo ispod 400° C djeluje zrak. Žari li se olovno bjelilo oprezno, zaostat će također žuti prašak. Amorfna se žuta vrsta olovnoga oksida zove masikot. Djeluje li zrak na olovo, koje je ugrijano iznad 400° C, onda se stvoreni oksid tali, a kad se ohladi, ledi se nejasno u crvenkasto žute ljuštice, koje se zovu olovna gleđa. Mnogo se gleđe dobiva kod vađenja srebra iz srebrovitoga olova (srebrna gleđa).

Olovni se oksid ne topi u vodi, ali se lako topi u dušičnoj i octenoj kiselini tvoreći olovni nitrat, dotično acetat. S kremičnom kiselinom tvori veoma lako taljiv silikat, koji je amorfan i proziran kao staklo. Olovni se oksid topi u vreloj lužini.

Masikot se upotrebljava kao žuta boja, te za proizvodnju minija, s gleđom se prave glazure, melemi i firnisi.

Olovni hidroksid, $Pb(OH)_2$ odvaja se kao amorfan bijeli talog, ako dodajemo rastopini olovne soli kalijske ili natrijske lužine ili amonijaka. U vodi se nešto rastapa, lako se topi u dušičnoj i octenoj kiselini ali i u lužinama tvoreći s njima plumbite:

$$Pb(OH)_2 + 2\,KOH = \boldsymbol{Pb(OK)_2} + 2\,H_2O.$$

Minij, Pb_3O_4 proizvodi se zagrijavanjem masikota na 300—400° C uz slobodan pristup zraka. On je težak prašak živo crvene boje. Na višoj se temperaturi raspada na olovni oksid i kisik. Grijemo li minij s razrijeđenom dušičnom kiselinom, to se pojavi u rastopini olovni nitrat, a kao talog zaostaje smeđi olovni superoksid, PbO_2. Stoga možemo razriješiti kemijsku formulu minija avako:

$$2\,PbO \cdot PbO_2 = Pb_3O_4.$$

Olovni superoksid i minij otpuštaju kisik, ako se griju do crvene žare. PbO_2 razvija sa solnom kiselinom klor, a sa sumpornom kiselinom razvija kisik. On se upotrebljava kao oksidaciono sredstvo u industriji žigica. Minij

služi kao boja, za proizvodnju olovnoga stakla, te zajedno s lanenim uljem kao ljepilo za plinske cijevi.

Olovni sulfid, PbS nalazi se u prirodi kao ruda galenit (olovica ili olovni sjajnik) uleđen u sive lece kubičnoga sustava, kovnoga sjaja, koji se kalaju po kocki. Vlažnim putem dobiva se olovni sulfid taloženjem rastopinâ olovnih soli sa sumpornim vodikom, kao prašak crno smeđe boje. Smjesom od usitnjena galenita i glinenca glazira se prosta lončarska roba.

Olovne soli.

Olovni nitrat, $Pb(NO_3)_2$ dobiva se rastapanjem olova ili njegova oksida u razblaženoj dušičnoj kiselini. Ledi se u lecima teseralnoga sustava, koji su izomorfni s $Ba(NO_3)_2$. Ako se žari olovni nitrat, raspada se na olovni oksid, kisik i dušični peroksid.:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2\,NO_2.$$

Olovni se nitrat upotrebljuje kao oksidaciono sredstvo, te za proizvođenje drugih olovnih spojeva.

Olovni klorid, $PbCl_2$ dobiva se taloženjem olovnoga nitrata sa solnom kiselinom ili s rastopinom kojega klorida. To je bijel kristalični prašak, koji se u hladnoj vodi veoma teško topi, u vrućoj prilično lagano. Olovni se klorid lako tali, a kad se ohladi, ščvrsne se u rožnatu tvar.

Bazični su olovni kloridi patinsonovo bjelilo i kaseljsko žutilo.

Olovni sulfat, $PbSO_4$ nalazi se u prirodi kao anglezit. Ta je ruda izomorfna s baritom. Umjetnim se putem proizvodi miješanjem rastopine olovnoga nitrata sa sumpornom kiselinom ili rastopinom kojega sulfata u vodi. Teški bijeli talog, koji ispada, topi se u vreloj koncentriranoj sumpornoj kiselini, dok se u razblaženim kiselinama ne topi. To je razlogom, da se kupovna sumporna kiselina zamuti, kada je razblažimo s vodom.

Olovni karbonati. U prirodi ima normalnoga olovnog karbonata $PbCO_3$ u rudi cerusit, koja se ledi u rombijskim prizmama, koje su izomorfne s prizmama aragonita.

Normalni se olovni karbonat proizvodi taloženjem rastopine olovnoga nitrata s rastopinom amonijskoga karbonata. Taloženjem olovnoga nitrata ili acetata s alkalijskim karbonatima pada bijeli talog od bazičnoga olovnog karbonata, koji je različito sastavljen prema uvjetima (koncentraciji rastopine i temperaturi), uz koje postaje. Najvažniji između svih tih bazičnih karbonata jest:

Olovno bjelilo, koje se cijeni kao uljena boja, te se upotrebljava i u medicini. Olovno se bjelilo proizvodi tako, da se olovo ili njegov oksid pretvore pomoću octene kiseline u (bazični) olovni acetat, a ovaj se ugljičnim dioksidom pretvori u bazični olovni karbonat. To se može postići na više načina.

Po holandeskom i austrijskom metodu izlazište je olovni lim, koji je ili spiralno zavijen u lonce ili se objesi na drvene motke u komore, a na njega djeluju pare octene kiseline. Ugljična se kiselina dobiva kod holandeskoga postupka truhlenjem gnoja ili tresla, kojim su lonci pokriveni. Kod austrijskog se metoda uvodi CO_2 ujedno s octenim parama u komore. Po francuskom se i engleskom metodu priređuje olovno bjelilo iz olovnoga oksida. Taj se pretvori u bazični olovni acetat, a u rastopinu bazičnoga acetata uvodi se CO_2.

Olovno je bjelilo bijela zemljasta teška tvar, koja je otrovna kao i svi drugi spojevi olova. Stoga se ne smiju njim ličiti igračke, tapete i drugi predmeti, s kojih bi moglo dospjeti u probavne organe čovjeka. Zbog toga što pokriva druge boje, služi kao cijenjena slikarska boja, ali je skupa i veoma osjetljiva naprama sumpornom vodiku. Djeluje li sumporni vodik na olovno bjelilo, to ono požuti i potamni zbog tvorbe PbS. U trgovini se nalaze osim čistoga olovnog bjelila smjese s drugim bijelim bojama osobito sa $BaSO_4$.

Olovni kromat, $PbCrO_4$ nalazi se u prirodi kao ruda crveni olovnjak ili krokoit, a proizvodi se taloženjem rastopine koje olovne soli s rastopinom kalijskoga bikromata. Olovni kromat je lijepe žute boje, ne rastapa se u vodi i octenoj kiselini, ali se lako topi u dušičnoj kiselini i lužini. Zagrijevan se stali, a da se ne rastvori. Olovni je kromat energično oksidaciono sredstvo, on oksidira sve organske spojeve do kraja, ako se s njim žare. Zato se upotrebljava u kemijskim laboratorijima kod org. elementarne analize; inače služi pod imenom kromno žutilo kao uljana i vodena boja.

Kromno crvenilo ili kromni cinober bazični je olovni kromat.

Analitički dokaz olova. Rastopine olovnih soli slažu sa sumpornim vodikom smeđe crn talog od olovnoga sulfida, koji se ne topi u amonijskom sulfidu. Solna kiselina izluči iz hladnih rastopina uleđeni olovni klorid, koji se topi u vrućoj vodi. Sa sumpornom kiselinom se odvaja bijeli talog od $PbSO_4$. Kalijski bikromat odvaja žut talog od olovnoga kromata. Cinak reducira iz rastopina olovnih soli kristale olova.

Ako se žare spojevi olova pomiješani sa sodom pomoću duhaljke na ugljenu, reducirat će se iz njih sivkasto podatno kovinsko zrno, a na ugljenu će se uhvatiti žuta nahuklina od olovnoga oksida.

Olovni akumulatori. Mnogo se olova upotrebljava kod sastavljanja tako zvanih akumulatora, koji služe za sakupljanje i čuvanje, ali i za izdavanje elektriciteta.

Uroni li se u razrijeđenu sumpornu kiselinu ploča od čistoga poroznog olova i olovna ploča, koja je preobučena sa poroznom vrstom olovnoga superoksida, to će nastati električna struja. Zbog toga se olovo i olovni superoksid pretvore u olovni sulfat, koji ostaje na površini ploča:

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O.$$

Kada se površine obiju ploča sastoje od olovnoga sulfata, prestat će struja. Vodimo li sada električnu struju u te ploče, to nastaje na pločama promjena sve, dok površina jedne nije olovo, a ona druge PbO_2. Akumulator je tada nabijen, to jest on može izdavati električnu struju.

Isti uspjeh dao bi se polučiti s Danijelovim člankom, samo bi se zbog upotrebe raznih kovina morala uzeti diafragma, da se mogu odijeliti nastale rastopine. To se diafragmom ne da potpuno postignuti, zbog toga bi se takav akumulator skoro pokvario. Budući da olovni superoksid vodi struju, može se u olovnom akumulatoru upotrijebiti samo jedna kovina, pa se dobije dugotrajan akumulator.

Pregled elemenata skupine kalaja.

Olovo i kalaj tvore s rijetkim elementom germanijem prirodnu skupinu, u koju se ubraja još silicij i ugljik.

Ti su elementi dvo- i četverovalentni, ali samo kositar tvori dva niza spojeva, dok je olovo ponajviše dvovalentno (u PbO_2 je četverovalentno), a germanij je najčešće četverovalentan. Hidroksidi imaju svojstva osnova i kiselina. Slijedeća križaljka pokazuje gradualno mijenjanje njihovih fizičkih svojstava porastom atomne težine.

Općenito se opaža prijelaz od metaloidnog do metalnoga karaktera.

	C	*Si*	*Ge*	*Sn*	*Pb*
Atomna težina . . .	12·0	28·3	72·5	119·0	207·1
Specifična težina . .	2·25 / 3·66	2·49	5·5	7·29	11·39
Talište	—	veoma visoko	oko 900° C	233° C	334° C
Vrelište	—			2270° C	1525° C

Elementi skupine kroma.

Krom, Cr = 52.

Samorodna kroma nema u prirodi. Najvažnija je kromna rudača kromovac ili kromit $FeO \cdot Cr_2O_3$ (ferokromit); crveni olovnjak ili krokoit $PbCrO_4$ rijetka je ruda.

Krom se proizvodi redukcijom kromnoga oksida Cr_2O_3 s ugljenom u električnoj peći (Moissan 1894.). Uzima li se namjesto kromnoga oksida prašak od kromita, dobit će se ferokrom (sa 60% *Cr*).

Veće množine kroma dobivaju se redukcijom kromnoga trioksida s praškom od aluminija (Goldschmidt).

Krom je gotovo bijela, sjajna, tvrda kovina, koja se tali tek u električnoj peći (3000°). U solnoj i sumpornoj kiselini topi se, u dušičnoj se kiselini ne rastapa. Kromni karbid, Cr_3C_2 veoma je tvrd, te para i topaz. Na zraku je krom kod obične temperature veoma postojan.

Krom i ferokrom služe za proizvodnju kromčelikâ, koji ostaju tvrdi i iznad 316° C (str. 243.). Stoga se od njih pravi oruđe za rezanje željeza.

Krom gradi 3 niza spojeva: U kromospojevima krom je dvovalentan, u kromispojevima je trovalentan, a u kromatima (solima kromne kiseline) je šesterovalentan. Kromospojevi su nestalni i mogu se proizvesti i čuvati jedino bez pristupa uzduha. Utjecajem uzduha oni lako prelaze u kromispojeve. Svi su kromni spojevi lijepo obojeni.

Kromospojevi.

Rastopimo li krom bez pristupa uzduha u solnoj ili sumpornoj kiselini, dobit ćemo modre rastopine **kromo**soli $CrCl_2$ ili $CrSO_4$.

Iz ovih se soli može lužinama odvojiti žuti **kromohidroksid,** $Cr(OH)_2$.

Kromispojevi.

Kromioksid, Cr_2O_3 proizvodi se žarenjem kromnoga trioksida, amonijskoga ili merkurokromata:

$$2\,CrO_3 = \boldsymbol{Cr_2O_3} + 3\,O. \quad 2\,Hg_2CrO_4 = \boldsymbol{Cr_2O_3} + 4\,Hg + 5\,O.$$

Kristalizirani Cr_2O_3 dobiva se, ako se pare kromilnoga klorida, $Cr(OCl)_2$ vode kroz usijanu cijev.

Amorfni kromioksid zelene je boje; ako je bio jako žaren, ne topi se u kiselinama. Kristali kromioksida crvene su boje, izomorfni sa Al_2O_3 i Fe_2O_3. Taljen sa silikatima, fosfatima ili boratima oboji ih zeleno, stoga služi kromioksid kao boja na staklu i porcelanu, ali se upotrebljava i kao uljana boja.

Kromihidroksid, $Cr(OH)_3$ pada kao voluminozan svijetlo modro zeleni talog, ako rastopini kromisoli (kromne stipse) oprezno dodajemo amonijaka. U kiselinama se topi tvoreći kromisoli, ali se topi i u alkalijama tvoreći s njima kromite:

$$Cr(OH)_3 + 3\,HCl = CrCl_3 + 3\,H_2O.$$
$$Cr(OH)_3 + KOH = \boldsymbol{Cr(OH)_2OK} + H_2O.$$

Kuhanjem se raspada kromit, a izluči se opet $Cr(OH)_3$:

$$Cr(OH)_2OK + H_2O = Cr(OH)_3 + KOH.$$

Kromitima pripada i ruda kromovac, $Cr_2O_3 \cdot FeO$, koji se odvodi od anhidroksida $Cr(OH)_3 - H_2O = CrO \cdot OH$.

Dodaje li se rastopini kromisoli amonijaka u višku, rastopit će se kromni hidroksid, a kapljevina je obojena poput breskvina cvijeta. Žari li se kromni hidroksid, prelazit će u oksid.

Guignetova zelena boja je $Cr_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ (anhidroksid), koji se proizvodi žarenjem smjese od kalijskoga bikromata i borne kiseline. Ispiranjem taline vadi se kalijski borat, a zaostaje zeleni prašak od $Cr_2O_3 \cdot H_2O$.

Kromni klorid, $CrCl_3$ dobiva se žarenjem smjese od Cr_2O_3 i C u struji klora kao sublimat, koji se ledi u ljubičaste sjajne listiće. (Kod 1200° odgovara gustina para formuli $CrCl_3$.) Ovi se listići tope tek nakon dugoga kuhanja u vodi. Brže se tope, ako je prisutan ma i trag $CrCl_2$ (katalitičko djelovanje). Rastapanjem kromihidroksida u solnoj kiselini dobiva se zelena kapljevina, iz koje se nakon isparivanja u zrakopraznom prostoru izlede zeleni leci $CrCl_3 + 6\,aq$.

Kromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3$. Ljubičastu rastopinu kromisulfata dobijemo, ako na suhi kromihidroksid nalijemo sumporne kiseline i smjesu pustimo stajati kod obične temperature. Nakon ishlapljivanja vode izlede se kod obične temperature ljubičasti leci sastava $Cr_2(SO_4)_3 + 15\,H_2O$. Grijemo li ljubičastu rastopinu, prelazit će ljubičasta boja u zelenu. Iz ove zelene rastopine ne mogu se ishlapljivanjem dobiti leci, već samo amorfne ljepive mase.

Prijelaz ljubičaste rastopine u zelenu osniva se na tome, da se iz 2 mol. sulfata odvoji 1 mol. H_2SO_4, te da postaju spojevi sa sastavljenim ionima, u kojima je i Cr i SO_4, pa stoga ne daju niti reakcije na Cr, niti reakcije na SO_4 (kompleksni ioni):

$$2\,Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = H_2SO_4 + [Cr_4O(SO_4)_4] \cdot SO_4.$$

Kalijski kromisulfat. Kromisulfat gradi sa sulfatima alkalija dvosoli, kromne stipse.

Kromna stipsa postaje od kalijskoga bikromata, koji se pomiješa sa sumpornom kiselinom i onda reducira (na pr. alkoholom, sumpornim dioksidom, vodikom i t. d.):

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3\,SO_2 = K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Iz rastopine lede se tamnoljubičasti oktaedri sa 24 aq.

I u Bunsen-Grenetteovim člancima nastaje poradi redukcije kalijskoga bikromata (s pomoću nascentnoga vodika) u kiseloj rastopini (sumporna kiselina) kromna stipsa.

Spojevi kromne kiseline.

Kromnom trioksidu ili anhidridu kromne kiseline, CrO_3 odgovaraju soli sastava M_2CrO_4 (kromati), kao što na pr. sumpornom trioksidu SO_3 odgovaraju soli M_2SO_4 (sulfati). Dok se poznaje i SO_3 i H_2SO_4, kromna kiselina nije poznata. Dodaje li se kojoj soli kromne kiseline (kromatu) koja druga na pr. sumporna kiselina, dobit ćemo namjesto kromne kiseline CrO_3; kiselina H_2CrO_4 raspada se na CrO_3 i H_2O.

Kromni trioksid, CrO_3 dobiva se miješanjem konc. rastopine kalijskoga bikromata sa konc. sumpornom kiselinom.

Iz ove se smjese izlede tamnocrvene veoma sjajne iglice sastava CrO_3:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2\,\mathbf{CrO_3} + K_2SO_4 + H_2O.$$

One se odvoje od ocjedine procjeđivanjem kroz azbest.

Kromni trioksid razmoči se na zraku lako, osobito onda, ako sadrži tragova sumporne kiseline. U vodi se topi veoma lako. Rastopina reagira kiselo, stoga sadrži kromnu kiselinu. Grije li se CrO_3, talit će se, a iznad 250° raspada se na Cr_2O_3 i O:

$$2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3.$$

Kromni trioksid je jako oksidaciono sredstvo. Kapne li na CrO_3 jaki alkohol, zapalit će se; gotovo sve organske supstancije oksidiraju se s njim. Iz solne kiseline oksidira vodik na vodu i oslobađa tako klor; sumporastu kiselinu oksidira na sumpornu.

Budući da smjesa od kalijskoga bikromata i sumporne kiseline isto tako djeluje, kano i rastopina CrO_3, to se ona upotrebljava namjesto samoga CrO_3 za razne oksidacije.

Kromati ili soli kromne kiseline, M_2CrO_4 i bikromati, $M_2Cr_2O_7$ proizvode se naveliko. Iz kromita, koji je glavni materijal za dobivanje svih kromnih spojeva, pravi se oksidacijom ponajprije kalcijski kromat (prije kalijski) tako, da se smjesa od kromitnoga praška i vapna prži (iznad 1000°) uz obilan pristup uzduha. Nastali **kalcijski kromat** prelije se vrućom rastopinom sode. Tim postaje žuti **natrijski kromat**, koji se procjeđivanjem odvoji od kalcijskoga karbonata i onda prepušta kristalizaciji:

$$2\,FeO \cdot Cr_2O_3 + 4\,CaO + 7\,O = 4\,\mathbf{CaCrO_4} + Fe_2O_3$$
$$CaCrO_4 + Na_2CO_3 = \mathbf{Na_2CrO_4} + CaCO_3.$$

Dodaje li se rastopini natrijskoga kromata sumporne kiseline, poprimit će kapljevina narančasto crvenu boju, jer se natrijski kromat pretvorio u **natrijski bikromat**, $Na_2Cr_2O_7$:

$$2\,Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = \mathbf{Na_2Cr_2O_7} + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Natrijski bikromat daje sa KCl kalijski bikromat.

Kalijski bikromat, $K_2Cr_2O_7$ može se iz kromita direktno proizvesti, ako se on žari sa KOH uz pristup uzduha (500°). Prije su ga pravili talenjem kromovca s potašom i salitrom.

Kalijski bikromat ledi se u narančasto crvene sjajne triklinske prizme (bez lečane vode), koje se u vodi teže tope nego li natrijski bikromat i kalijski kromat. Kada se grije, tali se kalijski bikromat, u jačoj se žari rastvara, ispušta kisik, a zaostaje smjesa od K_2CrO_4 i Cr_2O_3. Sa sumpornom kiselinom razvija kisik.

Kalijski bikromat upotrebljava se kao sredstvo za oksidacije, u bojadisarstvu, za proizvođenje raznih mineralnih boja (kromno žutilo, kromni cinober) u industriji koža i katranskih boja (anilinska crna boja, alizarin

*

i dr.) za punjenje galvanskih članaka i za proizvodnju svih ostalih spojeva kroma.

Izvrgne li se smjesa od kelje i kalijskoga bikromata utjecaju svjetlosti, postat će kelje netopivo u vodi. Na tome se osniva način reprodukcije crteža i dr.

Analitički dokaz kroma. Kromisoli daju s hidroksidima alkalija modrikastozeleni talog od kromihidroksida, koji se rastapa u višku reagensa, ali se kuhanjem opet obara.

Amonijak ili amonijski hidrosulfid talože također kromihidroksid. Sa sodom i salitrom daju kromispojevi žutu talinu, kromat.

Kromati mogu se s alkoholom i kiselinom (solnom ili sumpornom) reducirati u kromisoli. (Narančasta rastopina pozeleni, a od alkohola postaje aldehid, koji imade poseban miris.)

S olovnim nitratom daju kromati žut talog od olovnoga kromata. S vodičnim superoksidom daju smjese od kromata i sumporne kiseline modru rastopinu (Cr_2O_7). (Boja se topi u etiru.)

Svi kromni spojevi oboje biserku (od borača ili fosforne soli) smaragdno zeleno.

Molibden, Volfram i Uran.

Molibden, $Mo = 96$. U prirodi se nalaze: MoS_2 kao molibdenski sjajnik i $PbMoO_4$ kao žuti olovnjak. Spojevi molibdena proizvode se iz MoS_2. Prženjem prelazi on u MoO_3.

Molibden trioksid je anhidrid molibdenske kiseline (kano CrO_3). To je bijel prah, koji požuti, kada se ugrije. S alkalijama tvori molibdate, a stvara i polimolibdate. Iz rastopine molibdata odvaja se dodatkom jake kiseline molibdenska kiselina, H_2MoO_4 u bijelim ljuščicama, koje se tope u višku kiseline. Iz amonijskoga molibdata sa suvišnom dušičnom kiselinom pripravljena rastopina služi kao reagens na fosfornu kiselinu, jer s njom daje žut talog od amonijskog fosformolibdata.

Volfram, $W = 184$. Volfram se nalazi u prirodi u rudi Scheelitu ($CaWO_4$) i u Wolframitu ($FeWO_4$). Dobiva se redukcijom wolframske kiseline sa *Al*. Prije zapaljenja prelije se smjesa kapljevitim uzduhom.

Volfram je veoma tvrda kovina, para staklo. Dodaje se čeliku (Volframčelik), a u novije doba prave se od njega niti za električne žarulje.

Uran. $U = 238.5$. U prirodi dolazi ponajčešće u uranskom smolincu, Ur_3O_8. Uran se dobiva redukcijom oksida s ugljenom u električnoj peći ili pak elektrolizom klorira. Uran tvori dva niza spojeva; u uranospojevima je četverovalentan, u uranispojevima je šesterovalentan.

Uranioksid UO_2 je žut prah, koji postaje žarenjem nitrata. Njemu odgovarajući hidroksid $U(OH)_6$ nije poznat; ali su poznate soli anhidroksida $U(OH)_6 - 2\,H_2O = UO_2(OH)_2$.

U ovom anhidroksidu nalazi se grupa UO_2, koja se zove uranil, a prema tome se soli zovu uranilne soli na pr. uranilni nitrat $UO_2 \cdot (NO_3)_2$, koji se dobiva grijanjem smolinca s dušičnom kiselinom. UO_2 se vlada i kao anhidrid kiseline. Dodaje li se rastopini uranilnitrata lužine, odvojit će se žuti talog od uranata.

Uransko žutilo natrijski je uranat.

Pregled elemenata skupine kroma.

Ovu prirodnu skupinu sačinjavaju elementi krom, molibden, volfram i uran. Svi imaju kovinsko lice, ali tvore osnove i kiseline. Te su kiseline onako sastavljene, kano kiseline sumpora, ali su poznate još i kiseline kompliciranijega sastava. U slobodnome stanju te su kiseline nestalne, njihove su soli stalne. Anhidridi kiselina analogno su sastavljeni kano SO_3.

Mangan, Mn = 54·93.

Samorodna mangana nema u prirodi. Najvažnije rudače mangana jesu: surac ili pirolusit, MnO_2; hausmanit, Mn_3O_4; i manganovac, $MnCO_3$.

Spojevi mangana primiješani su mnogim željeznim rudačama; u malim množinama imade ih u rudnim vodama, u oraćoj zemlji, i u biljnim i životinjskim organizmima.

Mangan se proizvodi redukcijom surca sa aluminijskim prahom (Goldschmidt).

To je sjajna, tvrda i teško taljiva (1245° C.) kovina sivkasto crvenkaste boje. Na površini se oksidira lako, zato je često šarena.

Sam se mangan ne upotrebljava. U talionicama proizvode od manganskih i željeznih ruda redukcijom s ugljenom feromangan, koji je boje poput bronze. U njemu ima 20—80% mangana. (U zrcalnom željezu ima 10—20% mangana.)

Mangan služi u industriji željeza, bakra (manganbronza) i niklja kao talionički dodatak.

Mangan gradi čitav niz spojeva. U manganospojevima je mangan dvovalentan, u manganispojevima je trovalentan, u manganatima je šestero — a u permanganatima je sedmerovalentan.

Mangan i kisik.

Manganooksid, MnO ili manganski oksidul proizvodi se žarenjem karbonata, a da zrak ne može pristupiti. To je zelen prah, koji na zraku brzo posmeđi, jer se oksidira na Mn_3O_4.

Manganohidroksid, $Mn(OH)_2$ dobiva se taloženjem manganosoli sa KOH. Svježe taložen bijele je boje, ali na zraku posmeđi, jer se oksidira na manganihidroksid. Manganohidroksid je osnova, koja s kiselinama gradi manganosoli. Rastopine manganosoli blijedo su ružičave.

Manganioksid, Mn_2O_3 nalazi se u prirodi kao ruda braunit, a dobiva se žarenjem svih drugih oksida u struji kisika. Na uzduhu žaren gubi kisik i prelazi u Mn_3O_4. Sa razrijeđenom sumpornom kiselinom daje man-

ganosulfat i MnO_2. Prema tome mogla bi se njegova kemijska formula bilježiti ovako: $MnO \cdot MnO_2$.

Manganihidroksid, $Mn(OH)_3$ postaje taloženjem koje manganisoli s amonijakom ili oksidacijom vlažnoga manganohidroksida na uzduhu. Veoma je slaba baza. Vodene rastopine njegovih soli gotovo su posvema hidrolizirane. Manganisulfat nalazi se u manganskoj stipsi.

Anhidroksid $Mn_2O_2(OH)_2 = H_2Mn_2O_4$ nalazi se u rudi manganit.

Manganomanganioksid, Mn_3O_4 ili manganski tetroksid nalazi se u prirodi kao ruda hausmanit. Svi oksidi i hidroksidi mangana prelaze, kada se jako sažare, u Mn_3O_4. To je tamno smeđ prah, koji sa sumpornom kiselinom daje $MnSO_4$ i $Mn_2(SO_4)_3$, sa HCl razvija Cl. Stoga se može njegova kemijska formula razriješiti ovako: $MnO \cdot Mn_2O_3$.

Mangansuperoksid, MnO_2 najpoznatija je manganska rudača. (Suri kamen upotrebljavali su već Rimljani kod proizvodnje stakla.) Ima ga u Harzu, u Tirinškoj, Francuskoj i Španjolskoj u većim množinama. Ledi se u rombijskim sivim prizmama, ponajčešće se vidi u trakastim nakupinama ili zemljaste strukture.

Scheele je tek prigodom otkrića klora pronašao, da je suri kamen kovinski oksid (1774.). Do toga vremena zvahu ga crnom magnezijom za razliku od bijele, a kovinu, koja se u njemu nalazi, nazvali su manganezij, da je razlikuju od magnezija.

Suri kamen ispušta u žari to više kisika, što je viša temperatura, kojoj se izvrgne.

Na slabo crvenom usijanju gubi $^1/_4$ kisika:

$$2\,MnO_2 = Mn_2O_3 + O.$$

Na svijetlo crvenom usijanju prelazi u Mn_3O_4 ispuštajući $^1/_3$ kisika:

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Na bijelom usijanju gubi $^1/_2$ kisika:

$$MnO_2 = MnO + O.$$

(Kada temperatura pada, pretvori se MnO na uzduhu u Mn_3O_4.) Djeluju li na MnO_2 kiseline, zamijenit će se Mn s vodikom kiseline, a $^1/_2$ kisika se oslobađa. Uzme li se solna kiselina, djelovat će razvijeni O na HCl, pa će se namjesto kisika razvijati klor:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O;$$
$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Kod obične temperature nastaje (valjda) ponajprije $MnCl_4$, a taj se grijanjem raspada.

Mangandioksid služi kod konstrukcije nekih galvanskih elemenata, za bojadisanje i razbojadisanje stakla poradi toga, što otpušta kisik.

Zeleni ferosilikat, koji oboji staklo, pretvori se utjecajem kisika (od MnO_2) u žuti ferisilikat, a ova se boja uništuje komplementarnom ljubičastom bojom manganosilikata.

Najvažniju upotrebu suroga kamena vidimo u industriji klora. Suri kamen ocjenjuje se po množini klora, što razvija sa HCl.

Budući da je suri kamen prilično skup, nastoji se pretvoriti $MnCl_2$, koji zaostaje kod proizvodnje klora u MnO_2. Dodaje li se rastopini $MnCl_2$ vapnenoga mlijeka, izlučit će se manganohidroksid, koji se pomoću struje uzduha oksidira i sa nazočnim vapnom prelazi u kalcijski manganit. Taj se slegne kao crn mulj:

$$MnCl_2 + 2\,CaO + O = CaMnO_3 + CaCl_2.$$

On se vlada naprama solnoj kiselini kao smjesa od CaO i MnO_2.

Manganski superoksidhidrat postaje, kada se uvodi klor ili brom u rastopinu manganske soli. To je mrk pahuljast talog. Ruda vad u glavnom je manganski superoksidhidrat.

Manganski trioksid, MnO_3 ili anhidrid manganske kiseline i manganska kiselina, H_2MnO_4 nijesu poznati u slobodnom stanju, ali su poznate soli manganske kiseline ili manganati.

Manganati.

Kalijski manganat, K_2MnO_4. Već je Scheele opazio, da se staljivanjem suroga kamena sa KOH i KNO_3 dobiva gotovo crna tvar, koja s vodom daje zelenu rastopinu, a kada se ona razrijedi i ostavi na uzduhu, mijenja polagano boju i postaje modra, ljubičasta a napokon crvena. Nazvao je stoga tu rastopinu mineralni kameleon.

Iz zelene rastopine izlede se pri koncentriranju u zrakopraznom prostoru gotovo crni leci kemijskoga sastava K_2MnO_4, koji su amorfni sa K_2SO_4.

Namjesto salitre može se uzeti $KClO_3$ ili kisik uzduha:

$$MnO_2 + 2\,KOH + O = \mathbf{K_2MnO_4} + H_2O.$$

Kalijski permanganat, $KMnO_4$. Zelena boja rastopine kalijskoga manganata pretvara se na uzduhu u crvenu, jer kalijski manganat prelazi u kalijski permanganat:

$$3\,K_2MnO_4 + 3\,H_2O = 2\,\mathbf{KMnO_4} + 4\,KOH + MnO_2 \cdot H_2O.$$

U rastopini manganata i permanganata nalazi se anion MnO_4; ali je on u manganatu dvovalentan, a u permanganatu jednovalentan. Zbog toga imat će ti ioni različita svojstva. MnO_4'' je postojan samo u alkalnim rastopinama, a zelene je boje; voda i kiseline pretvore ga u jednovalentni crveni MnO_4'.

Dodajemo li rastopini K_2MnO_4 kiseline (za neutralizaciju KOH), prijeći će brže u $KMnO_4$. Dodajemo li rastopini $KMnO_4$ lužine, pozelenjet će kapljevina opet.

Polije li se kalijski permanganat sa sumpornom kiselinom, razvija se ozon. Uvodi li se ozon u konc. rastopinu K_2MnO_4, to K_2MnO_4 prelazi u $KMnO_4$:

$$2\,K_2MnO_4 + O_3 = 2\,\mathbf{KMnO_4} + K_2O + O_2.$$

Naveliko proizvodi se kalijski permanganat tako, da se kroz rastopinu kalijskoga manganata vodi ugljični dioksid (klor ili ozon) sve, dok ona ne

poprimi crvenu boju. Kada se rastopina uvari, izlede se iz nje leci od kalijskoga permanganata.

Ta se sol ledi u rombijske prizme gotovo crne boje, koje se kovinskim sjajem prelijevaju u crveno i zeleno. U vodi se lako topi, rastopina je ljubičasto crvena. Čuva li se razvodnjena rastopina dulje vremena, rastvara se, a brže se rastvara na svjetlosti izlučujući manganski superoksidhidrat.

Kalijski permanganat je energično oksidaciono sredstvo, osobito u kiseloj rastopini i za organske tvari. Budući da od njega postaje $MnSO_4$, koji je slabo ružičaste boje, to rastopina $KMnO_4$ izgubi boju, kada se njom izvode oksidacije:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O.$$

Rastopina kalijskoga permanganata upotrebljava se stoga u analitičnoj kemiji za volumetrijsko određivanje željeza, vodičnoga superoksida, oksalne kiseline i mnogih drugih spojeva. Osim toga se upotrebljava rastopina $KMnO_4$ za desinfekciju.

Manganski heptoksid, Mn_2O_7 ili anhidrid permanganske kiseline. Ako u ohlađenu konc. sumpornu kiselinu metnemo suhoga permanganata, nastat će crnozelena uljasta kapljevina. Grijemo li je (vrlo oprezno) do 60°, pretvorit će se Mn_2O_7 u ljubičaste pare, koje lako eksplodiraju rastvarajući se na $2\,MnO_2$ i O_3. Zbog toga zapalit će se u njima papir i druge gorive tvari.

U vodi se Mn_2O_7 rastapa ljubičastom bojom i prelazi u permanganskU kiselinu. Ta se kiselina ne može sama za sebe prirediti, jer je veoma nestalna.

Soli mangana.

Manganosoli su blijedoružičaste boje, ako su uleđene s lečanom vodom. Manganisoli nijesu postojane.

Manganoklorid, $MnCl_2$ dobiva se kao nuzgredni proizvod kod proizvođenja klora od suroga kamena i solne kiseline.

Ledi se sa 4 mol. lečane vode u ružičaste lece, koji se razmoče na uzduhu. Upotrebljava se u bojadisarstvu i za pisanje katuna.

Manganski tetraklorid, $MnCl_4$ postaje također kod proizvođenja klora, ali se vrlo lako raspada na manganoklorid i klor.

Manganosulfat, $MnSO_4$ dobiva se rastapanjem koje manganske rude u H_2SO_4.

Manganokarbonat, $MnCO_3$ nalazi se u rudi manganovac. Taloženjem manganosoli s alkalikarbonatima pada bijeli talog, koji postaje ružičast, kada se osuši, a s vremenom se rastvori i posmeđi. Rastapa se pomalo u vodi, u kojoj ima ugljične kiseline.

Manganosulfid, MnS nalazi se u prirodi kao manganski blistavac. Dodaje li se rastopini manganosoli koji topivi sulfid (na pr. amonijski), odvojit će se talog jasno putene boje, koji se lako oksidira.

Manganski bisulfid, MnS_2 nalazi se u rudi Hauerit.

Analitički dokaz mangana vodi se pomoću ovih reakcija: Manganosoli daju s hidroksidima alkalija bijel talog od $Mn(OH)_2$, koji na zraku brzo posmeđi. S amonijskim sulfidom daju putenast talog od MnS.

Talimo li spoj mangana zajedno sa sodom i salitrom, dobit ćemo talinu, koja se u vodi topi zelenom bojom; rastopina postaje crvena, ako joj dodajemo kiseline. Biserku od borače i onu od fosforne soli oboje manganski spojevi ljubičasto.

Željezo ili gvožđe (Ferrum), Fe = 55·85.

Željezo je poznato od prastarih vremena, ali su se stari narodi radije služili bronzom.

Samorodno željezo može biti telurno ili meteorno.

Telurno se željezo nalazi u prirodi veoma rijetko na pr. uz platinu, onda u nekim bazaltima i škriljevcima.

Meteorno željezo pada katkada u većim, katkada u manjim komadima na našu zemlju. Ti su komadi dijelovi rasprsnute jezgre svemirskih tjelesa.

Željeznih spojeva imade u prirodi u velikim množinama. Iz oksida, hidroksida i karbonata može se prirediti željezo, dok se sulfidične rudače izrađuju na druge željezne i sumporne spojeve (zelena galica, sumporna kiselina, koja se puši).

Za proizvodnju željeza važne su ove rudače:

1. Magnetovac, Fe_3O_4 sa 72% željeza. Ima ga ponajviše u Švedskoj, Norveškoj, Rusiji i sjevernoj Americi.

2. Hematit ili crvena željezna rudača, Fe_2O_3 sa 70% željeza. Leci hematita zovu se željezni sjajnik; bubrežasta odlika zove se crvena caklovica, od nakupine listića sastoji se željezni tinjac.

3. Limonit ili gnjeda željezna rudača, $Fe_2O_3 \cdot 2\,Fe(OH)_3$ sa 50—60% željeza.

4. Siderit, $FeCO_3$ s 48% željeza, nalazi se ponajviše u Štajerskoj (Erzberg), Koruškoj (Hütenberg), Tirinškoj na Harcu i t. d.; u Engleskoj i Škotskoj pomiješan je siderit mjestimice s ugljenom (Blackband).

Kod nas ima željeznih rudača ponajviše u Petrovoj i Trgovskoj gori, a u Bosni kod Vareša.

A. Tehničko željezo.

Željezo, što se upotrebljava u tehničke svrhe, nije kemijski čisto, nego sadrži uvijek nešto ugljika i drugih elemenata.

Iz rudača se (gotovo uvijek) prozvodi ponajprije sirovo željezo; a ovo se pretvori ili u kovko željezo ili u čelik.

Iz željeznih se rudača, osobito lako iz ociljevca, mogu redukcijom s ugljenom (kod 700° C) dobiti u običnim oknastim pećima spužvaste i porozne mase željeza, koje se dadu čekićem iskovati. Na taj se način priređivalo prije u malim količinama i u prekinutom poslovanju sve potrebno željezo.

Upotrebljavali su samo čistije rudače, željezo se nije bez gubitka dalo vaditi, a potrošilo se razmjerno mnogo drvenoga ugljena.

Svi su ti nedostaci uklonjeni uvedenjem posebnih t. zv. visokih peći, u kojima se proizvode u neprekinutom poslovanju ogromne količine željeza, koje doduše nije kovko, ali se može lako pretvoriti u ma koju drugu vrst željeza.

1. Sirovo željezo.

Sirovo se željezo proizvodi redukcijom željeznih rudača pomoću ugljena u žari.

Rudače se prvo prže t. j. one se žare uz pristup zraka. Prženjem postaju rahlije, otpuštaju vodu i CO_2, ferooksid prelazi u ferioksid, a male se količine sumpora ili arsena uklone. U prženim se rudačama nalazi željezo kao ferioksid. Rudače se vrstaju, pa se tada bogatije željezom pomiješaju sa rudačama, koje imaju manje željeza u sebi.

Željezne rudače dolaze često na svojem ležištu zajedno s drugim rudačama, od kojih se razvrstanjem ne mogu posve odijeliti. Stoga se pržene rudače pomiješaju s talioničkim primjesama.

To su takve rude, koje se mogu s pratilicama željeznih rudača u žari spojiti u dvostruki silikat, koji se mora taliti kod iste temperature kao i željezo.

Taj se dvostruki silikat zove zgura ili drozga. Po svojem je kemijskom sastavu u glavnom kalcijski aluminijski silikat.

Prati li željeznu rudaču vapnenac, primiješat će se glina i kremen; ako je pratilica glinena, primiješat će se vapnenac i kremen i t. d.

Pržene se rudače vrstaju i pomiješaju s talioničkom primjesom tako, da u smjesi ima 40—50% željeza. Ta se smjesa izmjenice s gorivom sipa u visoku peć.

Visoka peć (Sl. 97.) dobila je po tome svoje ime, što dosegne visinu od 25—30 *m*; šuplji prostor iznosi kojih 200—500 m^3. Donji je dio peći zidan od vatrostalnih opeka. Gornji dio (*C*) ima dvostruke zidove. Iznutra je stijena od vatrostalnih opeka (srce), izvanja je stijena zidana od običnih opeka. Prostor je između obje stijene ispunjen lošim vodićem topline.

Donji, valjkasti dio visoke peći zovemo stalak (*A*). U njemu su dva otvora *T* i *U* za ispuštanje zgure i željeza. Na stalku počiva uzina (*B*), koja se poput čuna širi prema

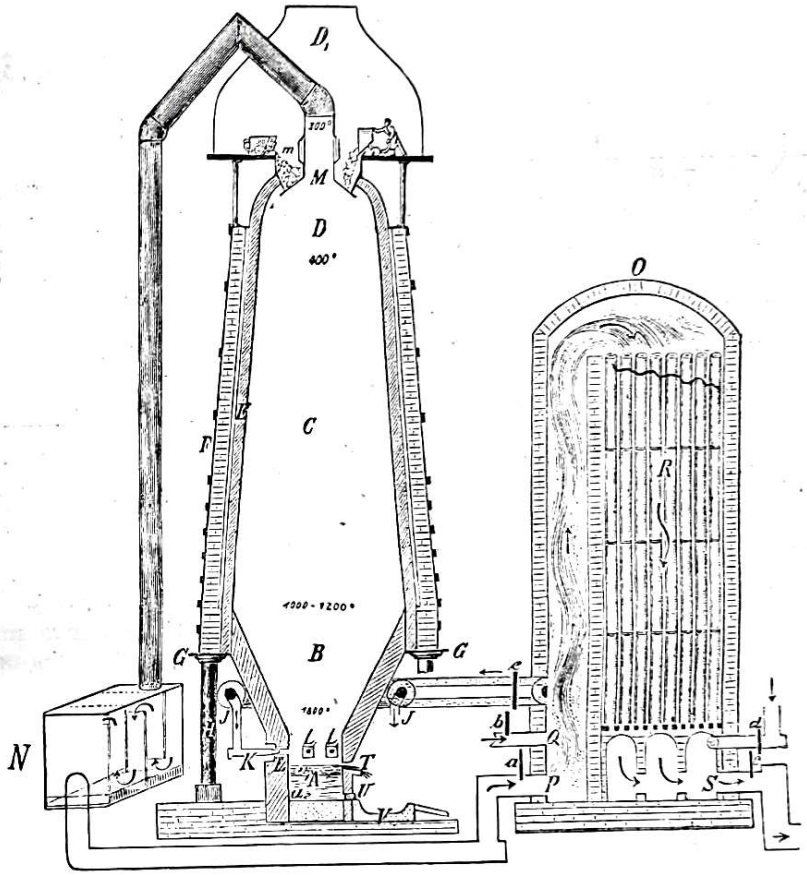
[1]) *Tu djelimice izgore pomoću uzduha, što pridolazi kod (Q), pa se zrak, koji se tjera u visoku peć, u ugrijalima ugrije do 900° C.*

gore. Gdje se stalak sastaje s uzinom, tamo je u luknje (*L*) ugrađeno osam i više duhaljka za raspirivanje ognja vrućim zrakom, koji pridolazi kroz kružnu cijev (*I*).

Na uzinu se nastavlja okno peći (*C*), koje je gotovo cilindrično. Okno počiva na debeloj prstenastoj željeznoj ploči (*G*), koja je poduprta jakim stupovima (*H*).

Prema gornjem je kraju okno nešto uže i zatvoreno ljevkastim poklopcem (*M*), koji je pomično spojen vodenim zatvorom (*m*) s cijevi (D_1), u kojoj se vode vrući (300° C) plinovi, što izlaze iz peći [u sakupljač prašine (*N*), a onda] u grijala za komprimirani uzduh[1]).

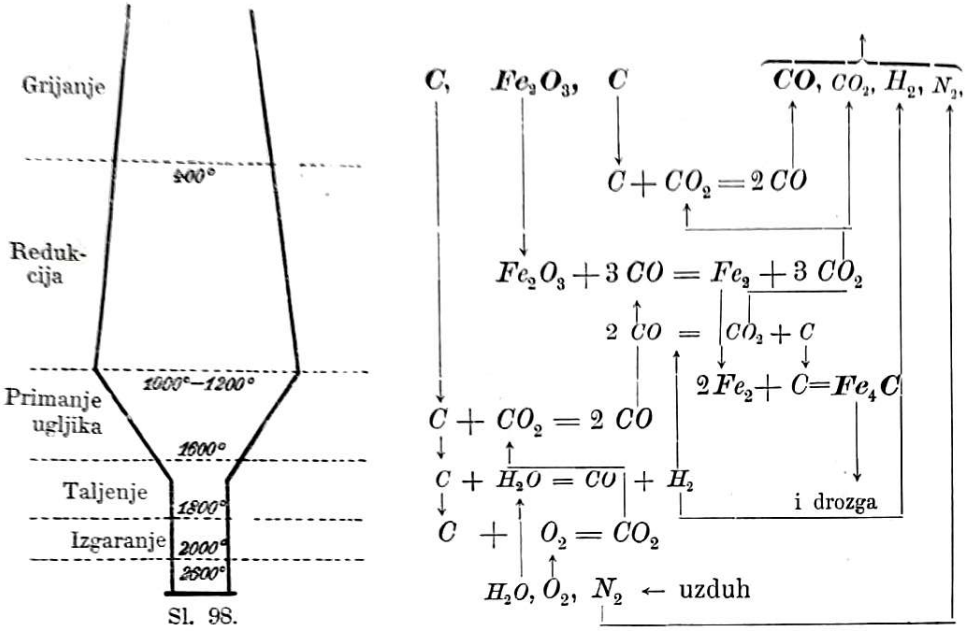
Zjalo (t. j. gornji otvor peći), bilo je prije otvoreno, pa je iz njega sukljao plamen.



Sl. 97.

Kada se nova visoka peć počne upotrebljavati, sipa se u nju sama žeravica ili usijani koks, a zatim gorivo sve dotle, dok nije dovoljno ugrijana. Zrak, koji je potreban za gorenje, tjera se posebnim strojem (pod pritiskom od 1·5—1·7 atmosfera) kroz grijala (*O*) i duhaljke u peć. Zatim se sipaju rudače i gorivo na lijevak (*M*), koji se spušta, da rudače ili koksi mogu padati u peć. Koliko ugljena sagori i koliko se rude stali, toliko se materijal u peći sliježe na niže. U stalku nakupi se staljeno željezo, a iznad njega zgura. Zgura curi kod *T* neprestano, dok se željezo kod *U* ispušta 3—4 puta na dan. Odozgo se sipaju neprestano rudača i koksi, tako da peć radi bez prestanka.

Kemijski procesi, što se vrše u visokoj peći, u glavnom su ovi:



Sl. 98.

Pred duhaljkama sagore usijani koksi savršeno na CO_2, a od topline, koja se tim proizvodi, ugrijana je sva unutrašnjost peći. CO_2 struji u vis, pa se u doticaju s usijanim koksima pretvori u CO. Ugljični oksid (vodik i cijan) reducira željezni oksid na željezo i oksidira se tim na CO_2. Taj prolazi ponovno kroz slojeve zažarenoga koksa, pretvori se opet u CO, a ugljični se oksid odvodi zajedno s preostalim dušikom iz uduvanoga uzduha i upotrebljava se kao gorivo (u grijalima za uzduh, u motorima i t. d.).

U gornjem dijelu peći osuše se prvo rude, onda spuštajući usijavaju se, željezni se oksid reducira na spužvasto željezo.

To spužvasto željezo prima ugljika iz CO ($2\,CO = CO_2 + C$), postaje tim lakše taljivo i kaplje na banak peći.

U isto vrijeme stale se i sve talioničke primjese zajedno s pratilicama željeznih rudača (jalovinom) i pepelom koksa u drozgu, koja obavija željezo, te ga čuva od oksidacije.

U sirovu željezu ima 2—5% ugljika. Stoga se sirovo željezo može lijevati, ali budući da ono oko 1100° najednoć prelazi u tekuće stanje, ne da se ono u žari ni kovati ni svariti. Kod obične temperature se ne može kovati, jer je krto.

Ostala svojstva sirovoga željeza ovise u glavnom o množini silicija (1—2%) i mangana (do 4%), što se u njemu nalaze. Što je toplija peć, to veće množine tih elemenata prelaze k željezu. Ako su talioničke primjese veoma kisele (mnogo kremena), postat će na siliciju bogatije željezo, ako su one bazične (mnogo vapna), dobiva se željezo s više mangana.

Sadrži li željezo više silicija nego mangana, a ohladi li se (u pješčanim šablonama) polagano, odlučit će se veći dio ugljena kano grafit. Takovo je željezo sivo, zrnasta preloma, dade se blanjama ponešto obraditi i ispunjava šablone savršeno, pa služi za lijevanje, a zove se **sivo sirovo željezo.**

Prevladava li u sirovom željezu *Mn*, onda je željezo na prelomu bijelo i zove se **bijelo sirovo željezo.** To je željezo tvrđe od sivoga, a manje žitko u staljenom stanju. Ugljik je u bijelom željezu djelomice spojen u karbid, a drugi je dio veoma sitno razdijeljen po željezu tako, da lakše izgara nego li grafitni ugljik sivoga željeza. Stoga bijelo željezo poglavito služi za proizvođenje kovkoga željeza i čelika.

U posebnim se visokim pećima prave: Ferosilicij, koji sadrži do 20% *Si*, zrcalno željezo sa 2—20% mangana, i feromangan, koj sadrži do 80% mangana. Oni se upotrebljavaju kod proizvođenja onih vrsta željeza, koje se mogu kovati.

2. Dobivanje željeza, koje se može kovati.

Sirovo se željezo može lijevati, ali se ne može kovati. Vadi li se iz njega ugljik sav ili djelomice, dobit će se razne vrste željeza, koje se dadu kovati.

Kemijski čisto željezo u tehničke svrhe ne služi, jer je premekano i premalo čvrsto. Veću čvrstoću i tvrdoću ima željezo u kojemu je od 0·05 do 2% ugljika. S porastom tvrdoće pada žilavost i kovkost željeza. Sve vrste željeza, u kojima imade do 1·5% ugljika mogu se kovati i svariti.

Sadrži li željezo od 0·6 do 1·5% ugljika, može se tvrdoća njegova raznim načinom obrađivanja mijenjati. Ta se vrsta željeza zove **čelik** (ocal ili nado).

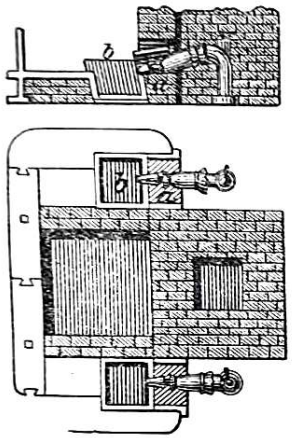
One vrste željeza, koje sadrže manje od 0·6% ugljika ne primaju kod obrađivanja veću tvrdoću, one ostanu mekane, ali su žilave i zovu se **„kovko željezo“.**

Kovko željezo i čelik dobivaju se ponajviše iz bijeloga sirovog željeza, kojemu se u rastaljenom stanju oksidacionim procesom oduzima više ili manje ugljika i sav silicij. Ako se proizvod iz peći vadi u gnjecavom tjestenom stanju, onda se zove svareno željezo, ako je proizvod kapljevit, zove se taljeno željezo.

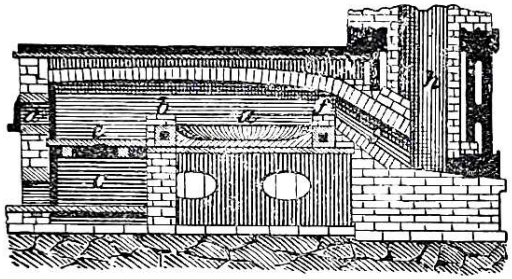
I. Svareno željezo.

Do svršetka 18. vijeka izrađivali su svareno željezo namalo na otvorenom ognjištu. Godine 1784. uveo je Englez Cort plamene peći, u kojima se velike množine svarenoga željeza najedamput proizvode.

Otvoreno je ognjište (Sl. 99.) željeznim pločama obložen i udubljen banak (*b*) pun žeravice, na koju se duhalom (*a*) duše zrak i položi sirovo željezo, koje se naskoro tali, kroz žeravicu kaplje i s vrućim se uzduhom sastaje. Kisik uzduha oksidirat će jedan dio ugljika, sav silicij (na SiO_2) i nešto malo željeza (na Fe_2O_3). Silicijski dioksid i ferioksid tvore zguru, koja izvrši posvemašnju oksidaciju ugljika; obično se takove zgure od prijašnjih radnja dodaju odmah s početka.



Sl. 99.



Sl. 100.

Oduzimanjem ugljika povisuje se talište, pa stoga željezo postane sve gušće, a napokon se skupi u suvislu grudu, koja se kuje bilom, da se iz nje istjera zaostala zgura, a onda se željezo dalje izradi.

Kod toga postupka dolazi željezo u neposredni doticaj s gorivom, pa je stoga isključena upotreba kamenoga ugljena, jer on sadrži sumpora, koji nepovoljno promijeni svojstva željeza.

U plamenim pećima (Sl. 100.) sagorijeva na odijeljenom ognjištu (*e*) ugljen ili treset, a plamen se vodi u topište (*a*), u kojem se tali sirovo željezo i njemu primiješana zgura (obilna željeznim oksidom).

Mangan, jedan dio željeza i kremik sagore utjecajem suvišnoga uzduha, koji dolazi kroz rešetku ognjišta, i tvore drozgu, u kojoj se istodobno postali feroferioksid rastapa.

Taljena se masa jednako miješa dugim željeznim štapovima. Iz nje poskakuju modri plamečci ugljičnoga oksida, koji postaje utjecajem željeznoga oksida na ugljik. Željezo se uzgiblje kao da ključa. Kada je kremik posve oksidiran, može se oksidirati fosfor i prelaziti u zguru. Što dalje razugljivanje napreduje, to gušće postaje željezo, pa se napokon ne može dalje premiješati.

Razugljivano željezo skupi se u grude „lupe“, koje se vade iz peći, kuju bilom, a onda se izrađuju na različit način.

Proizvođenje svarenoga željeza u plamenim pećima (pudlovanje) ima tu prednost pred poslom na otvorenom ognjištu, što treba manje i jeftinijega goriva i što se mogu za isto vrijeme mnogo veće količine sirova željeza pretvoriti u vareno željezo.

Iz bijeloga sirovog željeza može se pudlovanjem sumpor i fosfor tek pri koncu oksidacionoga procesa ukloniti, to jest onda, kada je već gotovo sav ugljik oksidiran. Stoga će u tom slučaju proizvod biti kovko željezo, koje se pozna po žičastom lomu izvaljanih komada.

Za proizvođenje pudlovanoga čelika uzet će se na manganu bogato sirovo željezo s malo sumpora i fosfora, to jest zrcalno željezo.

Što je više mangana u drozgi, to se manje feroferioksida u njoj topi, razugljivanje zbog toga napreduje polaganije, te se može prekinuti i prije no je sav ugljik oksidiran.

Pudlovani čelik nije zgodan za finije radnje, jer ima u njemu ostataka drozge i nešto malo sumpora i fosfora.

Stoga se već od početka 18. vijeka iz čišćega kovkog željeza sa što manjom količinom ugljika proizvodi čelik tako, da se kovkom željezu opet dodaje onoliko ugljika, koliko je potrebno, da od njega postane čelik, koji se zove cementni čelik.

Cementni se čelik proizvodi tako, da se u sanduke od vatrostalne gline zakopaju šipke od kovkoga željeza u prašak od drvenoga ugljena, kojemu se primiješa i dušičnatoga animalnog ugljena. Zatvoreni sanduci zagrijavaju se po više dana do crvenoga usijanja.

Kovko željezo primit će pri tom počevši od površine prema unutrašnjosti polako sve više ugljika. Ugljen i zrak naime stvaraju CO, kojega će usijano željezo apsorbirati. Ugljičnom monoksidu uzima željezo polovicu ugljika i pretvara ga u CO_2, koji iz željeza izlazi, pa s ugljenom opet prelazi u monoksid.

Prelaz kovkoga željeza u čelik znatno potpomažu i spojevi cijana, koji postaju iz animalnog ugljena i sastavina pepela[1]).

Po tom načinu proizvedeni čelik nije skroz jednak, pa se za postizavanje veće jednoličnosti slaže više čeličnih štapova u snop, koji se svari u jedan komad. Potpuni se homogenitet postizava staljivanjem na komade izlomljenih šipki u taljikama od vatrostalne gline (čelik iz taljika).

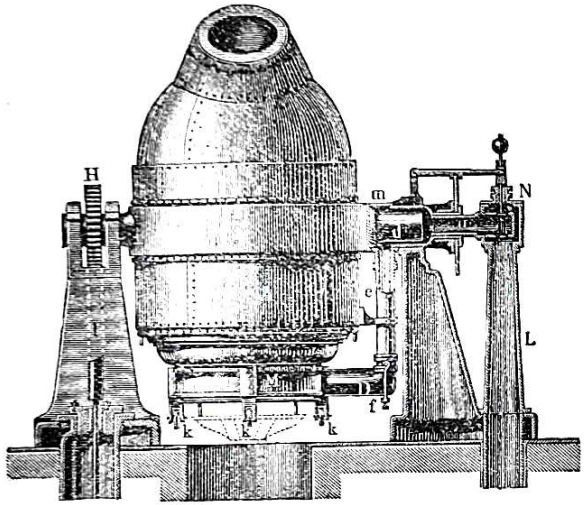
II. Taljeno željezo.

Premda je način pudlovanja za industriju željeza značio veliki napredak, to on ipak nije toliko izdašan, da može namiriti ogromnu svakidašnju potrebu na materijalu, koji trebaju kod gradnje brodova, mostova, željeznica i t. d.

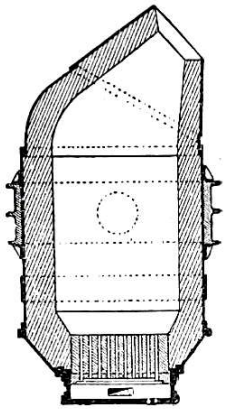
[1]) Željezo prelazi po površini u čelik, ako se usijano pospe prahom od ferocijankalija.

1. Zasluga je Engleza Bessemera, da je (god. 1855. u Sheffieldu) uveo postupak, s kojim se iz sirovoga željeza jednostavnim sredstvima i veoma brzo proizvode najedamput velike množine željeza (10.000 *kg* naprama 350 *kg* kod pudlanja), koje se može kovati, a ne sadržaje drozge (nije drozgavo).

Princip je Bessemerova postupka u tome, da se kroz sirovo rastaljeno željezo, koje sadrži silicija, tjera jaka zračna struja, sve dok se nije gotovo sav ugljik željeza pretvorio u *CO*, a sirovo željezo u kovko. Tome se sada povolji dodaje sirovoga željeza i tako proizvodi čelik.



Sl. 101.



Sl. 102.

Bessemerov se **proces** izvodi u posebnoj posudi, koja se zove „konverter“ (Sl. 101 i 102.).

Konverter je načinjen od debeloga željeznog lima (*A*), iznutra obložen debelom naslagom kremena pijeska, koji je vezan pomoću gline. Dno je konvertera debelo 40 *cm* i ima 1 *cm* široke rupice. Na dno je pričvršćena zračna škrinja (*M*), u koju se uvodi komprimirani uzduh (kroz *m*, *e* i *f*), koji će na rupice strujiti u konverter. Da se konverter može puniti i isprazniti, okreću ga hidrauličkom silom oko njegove osovine (*o*), koja je poduprta s dva stupa (*L*).

U konverter stane 5—10 tona željeza.

Rastaljeno se sirovo željezo napušta kroz grlo nagnutoga prvo ugrijanog konvertera ili neposredno iz visoke peći ili iz kupolne peći, onda se pripusti komprimirani zrak, a zatim se konverter osovi (ispravi).

Kemijski proces nalik je procesu kod pudlovanja, samo što traje jedva 20 minuta. U glavnom razlikujemo 3 perioda.

1. Period tvorenja zgure. Utjecajem uduvanoga uzduha oksidira se sav silicij i mangan, te jedan dio željeza, pa se stale u zguru, koja se porazdijeli u rastaljenoj masi. Oksidacijom razvijena toplina tolika je[1]) da se s njom željezo uzdrži dokraja u rastaljenom stanju[2]). Iz grla konvertera izbija crveno smeđi plamen s varnicama oksidiranog željeza.

[1]) Jedan postotak silicija povisi temperaturu kovinske taline za 300° C.

[2]) Tu je kemijsku energiju dobilo željezo u visokoj peći prigodom redukcije silicija pomoću koksa.

2. Period ključanja. Željeznim oksidom bogata zgura djeluje na sirovo željezo. Kisik željeznoga oksida oksidira ugljik sirova željeza na *CO*. Tu oksidaciju potpomaže i kisik zraka, koji jednako struji kroz staljeno željezo. Ugljični oksid razvija se tako živo, da se čitava masa željeza uzgiblje i zapjeni. Na grlu konvertera pojavi se uz jako šuštanje modri plamen ugljičnoga oksida, koji gori, i sve više bijelo usijanih čestica zgure. Naskoro postaje plamen sve više proziran, a varnice sagorjeloga željeza počinju opet izbijati na grlo konvertera.

Postao je 3. period dogorijevanja ugljika. Ugljik željeza sagori gotovo do kraja, a s njim i jedan dio željeza; plamen jenja sve više. Kad se po spektru plamena vidi, da u njemu više nema ugljičnoga oksida, nagne se konverter i sustavi duvalo, odlije drozga i unosi u rastaljenu masu izračunana množina zrcalnoga željeza, koje će se sa razugljivanim željezom pomiješati u homogenu cjelinu, kad se konverter uspravi i još koji čas uduše zrak. Onda se obrne konverter i talina se izruči iz njega u veliku tavu, a iz nje ili u priređene kalupe (zvona, osovine, kotači i t. d.) ili u četverouglaste kalupe (kokilje), u kojima će se ohladiti i ščvrsnuti (ingoti), pa onda valjanjem dalje izraditi (tračnice). Od količine zrcalnoga željeza, što se primiješalo razugljenom željezu u konverteru, ovisit će množina ugljika, a po tom i svojsta Bessemerova željeza ili čelika.

2. **Tomas-Gilchristov proces.** Kod Bessemerova procesa mora se upotrebljavati čisto sirovo željezo t. j. onakovo, u kojem nema fosfora. Premda bi se i fosfor oksidirao u konverteru, to se on uz veliku množinu kremene kiseline ne bi mogao pretvoriti u fosfat i prijeći u zguru, nego bi se uvijek opet reducirao i ostao primiješan željezu:

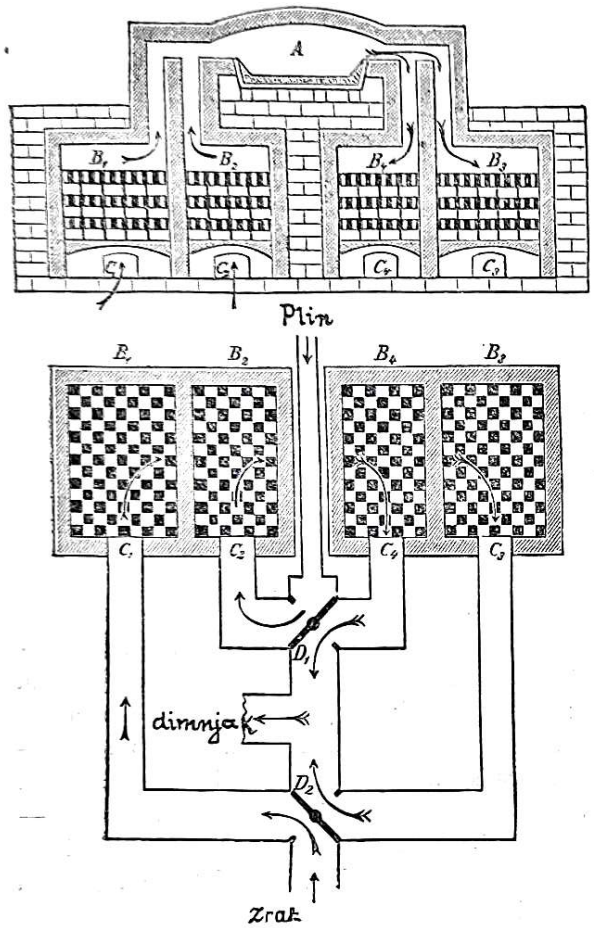
$$P_2O_5 + 5\,Fe + 5\,SiO_2 = P_2 + 5\,FeSiO_3.$$

Toga radi obložili su Englezi Tomas i Gilchrist (god. 1879.) konverter iznutra s crepovima od dolomita ili smjese od vapnenca i magnezita, koji su s katranom ili glinom načinjeni, pa ispečeni[1]). P_2O_5, koji postaje u konverteru od fosfora, spoji se s kalcijskim i magnezijskim oksidom u fosfate. Za taj bazični postupak mogu se uzeti i jeftinije vrste sirova željeza, u kojima ima mnogo fosfora, a taj se negubi, budući da se tvoreni fosfat — Thomasova zgura — samelje u sitan prah i uvelike prodaje pod imenom Thomasovo fosfatno brašno kao vrijedno umjetno gnojivo, u kojem ima 15—20% fosforne kiseline.

3. **Martinov proces.** Već su god. 1865. preporučila braća Martin (u Francuskoj) proizvodnju čelika uvedenjem kovkoga željeza u rastaljeno sirovo željezo. Taj se naum oživotvorio i postao znamenitim metodom nakon upotrebe plina kao goriva u Siemensovoj regenerativnoj peći (Sl. 103.) i raznoga starog željeznog materijala, te željeznih rudača. Njim se dobiva taljeno željezo od 0·1 do 1·5% ugljika, koje je bez drozge, a jednoličnije i čvršće od pudlovanoga željeza i pouzdanije od željeza, koje je načinjeno u konverteru, pa se najviše upotrebljava kao materijal za gradnju mostova, vijaka za brodove, za zupčaste kotače, ali i za lim i žicu.

[1]) Pečenjem prelazi $CaCO_3$ i $MgCO_3$ u CaO i MgO. Budući da su CaO i MgO bazični oksidi, zove se taj postupak bazični postupak, za razliku od Bessemerova procesa, koji se zove kiseli postupak.

Plin, koji je potreban za loženje peći, razvija se u generatoru (Sl. 36.) otkuda se pomoću zavora D vodi kroz kanal C_2 u grijalo B_2, a onda u topište A. Uzduh, koji će pospješiti izgaranje, ulazi pomoću zavora D_2 kroz kanal C_1 i komoru B_1 također u topište A, gdje se razvija slobodan veoma vruć plamen. Izgorjeli vrući plinovi ugriju komore B_3 i B_4 i izlaze kroz C_3 i C_4 u dimnjak. Nakon nekoga vremena okreću se zavori D_1 i D_2 za 90°. Sada ulaze plin i zrak u već ugrijane komore B_3 i B_4, a izgorjeli plinovi ponovno griju komore B_1 i B_2.



Sl. 103.

Ponajprije se u topištu (A, Sl. 103.) stali sirovo željezo, a onda se unose razni otpaci za kovanje sposobnoga željeza (kotleni lim, komadi starih tračnica i t. d.), koji se rastope u sirovu željezu.

Da li smjesa odgovara zahtjevu, vidi se po svojstvima vađenoga uzorka, koji se kuje, previne, buši, a po potrebi ispita na čvrstoću (dinamometar). Ustreba li, dodaje se taljenoj masi ili komadića koksa, (C) ili pržene željezne rudače, (Fe_2O_3). Treba li osobito gusto i posve desoksidirano željezo, to se u svaku kokilju baci komadić aluminija prije, nego se ona napuni gotovo taljenim željezom.

4. Najjednoličnija i najčvršća vrsta čelika je **lijevani čelik.** On se ne proizvodi iz sirovoga željeza nego iz pudlovanoga ili cementnog čelika ponovnim taljenjem u vatrostalnim grafitiranim loncima, koji sadrže oko 40 *kg*. (Već od god. 1770. proizvodi se on u Sheffieldu, a od god. 1812. producira ga Krupp u Essenu; Kladno, Kapfenberg.) Da se zapriječi stvaranje mjehura kod lijevanja većih komada (topova), lijevaju se oni uz jaki pritisak (komprimirani CO_2).

Dodavanjem *Ni*, *Mn*, *Cr*, *Mo* i *W* dobivaju se slitine, koje ostaju i kod više temperature čvrste i tvrde. Od njih se prave čelici za oruđe.

Svojstva kovkoga željeza. U kovkom željezu ima samo 0·1—0·5% ugljika. Ono je svijetlo sive boje i zrnata preloma, mekanije od sirovoga željeza, i od čelika, a može se i kod obične temperature kovati.

Najbolje se može obraditi kod crvenoga usijanja. Obrađivanjem dobiva kovko željezo vlaknastu i žilavu strukturu. Tada je žilava i kukasta preloma.

Dva komada bijelo zažarenoga kovkog željeza mogu se svariti u jedan komad. Udarcima čekića tali se mala količina željeza na dodirnim plohama, a njom se slijepe ona dva komada u jednu cjelinu.

Kovko se željezo tali kod 1900—2100° C. Ako se zaroni usijano kovko željezo naglo u hladnu vodu, ne postaje time ništa tvrđe. Magnetično postaje samo prijelazno.

Elementi *Si*, *P* i *S* promijene veoma nepovoljno svojstva kovkoga željeza. Ima li u njemu (više od 0·4%) silicija, onda je gnjilo t. j. raspada se pod čekićem u mrvice; ima li u njemu ma samo 0·3% fosfora, prelomit će se pod udarcem kod obične temperature kao staklo, a ima li u njemu samo i 0·1% sumpora, ne može se kovati, kad je usijano, već se lomi i drobi pod udarcima čekića.

Kovko željezo dolazi u trgovinu izrađeno u šipke, kao lim i žica.

Svojstva čelika. Čelik je sivkasto bijele boje, sitno zrnata i jednaka sloga. Na običnoj se temperaturi ne može kovati, na crvenom usijanju kuje se lako, na bijelom usijanju može se svariti, a tali se kod 1700—1900° C.

Ugrije li se čelik, sve dok se ne usija i ohladi li se brzo time, da se uroni u hladnu vodu, postat će veoma tvrd i krhak, t. j. može se kaliti. Ugrije li se onda slabo, od prilike na 220—315° C i ohladi li se polagano, ponešto će omekšati. Što se čelik jače grije, to postane mekaniji, ali i elastičniji. Kod toga grijanja promijeni čelik boju. Kod 220° C je blijedo žut, 230° C žut kao slama, 255° C smeđ, 277° C crveno ljubičast, 288° C svjetlo modar, 293° C tamno modar, a kod 316° C je crno modar.

Na crvenom usijanju gube se boje, čelik postaje mekan i može se svijati i kovati. Magnetizirani čelik pridrži magnetizam trajno.

Način mekaničkoga obrađivanja željeza.

1. **Lijevanje.** Za proizvođenje lijevane željezne robe uzima se obično sivo sirovo željezo ili lijevani čelik.

Sivo sirovo željezo tali se u 4—5 *m* visokim kupolnim pećima, koje su zidane od vatrostalnih opeka, a obložene su plaštem od željezna lima. U peć se naslažu koksi, sivo sirovo željezo, kojemu se u izvjesne svrhe primiješa bijeloga željeza i vapnene ili dolomitične talioničke primjese. Vatra se raspiruje hladnim uzduhom, koji na dva duvala ulazi u peć.

Kalupi za lijevanje željeza priređuju se u željeznim škrinjama, koje se sastoje od gornjega i donjeg dijela. Jedna se polovica drvnoga modela učvrsti u donjem, a druga u gornjem dijelu škrinje. Zaostali prostor oko nje ispunjava se pijeskom, kojemu je primiješano nešto gline i grafita ili praškastoga koksa. Kada je pijesak čvrsto nabijen oko modela, izdigne se ovaj, onda se naprave kanali za nalijevanje željeza i izlazak uzduha, pa se gornji dio škrinje sastavi s donjim.

Treba li pristupiti lijevanju, probušit će se ispust pri dnu kupolne peći. Taljeno željezo a i drozga ističe u kotlove, iz kojih se žlicama porazdijeli po škrinjama. Kada se ohlade izljevi, skidaju se šavovi i nastavci, pa se površina katkada i polira, ili se emajlira.

Posebne su forme lijevanoga željeza tvrdo lijevano željezo i lijevano željezo, sposobno za kovanje.

Tvrdo lijevano željezo pravi se lijevanjem polovitoga sirovog željeza u kalupe od lijevanoga željeza. Zbog bržega ohlađivanja površine postaje ondje bijelo željezo, dok se unutarnja masa polaganije ohladi. (Do 40 *cm* debele oklopne ploče.)

Lijevano za kovanje sposobno željezo pravi se od izljeva iz polovitoga željeza s malo mangana, koji se nekoliko dana zagrijavaju u prašku oksidne željezne rudače do crvenoga usijanja. Oksidacijom ugljika pretvori se sirovo željezo na površinu u kovko, pa tim lijevana roba postane čvršća i žilavija.

2. **Kovanje, valjanje i izvlačenje.** Parnim bilom izrađuju se mnogi predmeti iz svarenoga željeza, a još veći se dio izrađuje valjcima.

Crveno usijani komadi (ingoti) željeza pretvore se tim u okrugle šipke ili u fasonirano željezo (željezničke tračnice, dvostruki nosioci) ili u lim (od 30 *mm* debljine do 0·1 *mm*).

Kao sirovina uzima se Thomasovo ili Martinovo željezo.

Tako zvani bijeli lim pravi se močenjem običnoga (crnog) lima u rastopinu od $ZnCl_2$, da se uklone oksidi, zatim u rastaljeni kalaj, a kada je ohlađen, pušta se još jednom kroz valjke.

Pisaća pera prave se iz lima od najboljega taljenog čelika, koji je priređen u loncima.

Za ratne brodove prave valjanjem Martinova čelika, kojemu je primiješano nekoliko % *Ni*, do 40 *cm* debele oklopne ploče, koje su veoma tvrde i žilave.

Žica do promjera od 5 *mm* može se dobiti valjanjem. Tanje se žice vuku kroz rupice sve užega promjera, koje su izbušene u ploči od veoma tvrdoga željeza. Od čelika se mogu dobiti žice do 0·1 *mm*, a od kovkoga željeza do 0·05 *mm* premjera.

Svjetska produkcija sirovoga željeza iznosi godišnje okruglo 60 milijuna tona. Najviše produciraju sjeverna Amerika i Engleska. Austro-ugarska monarkija producira na godinu oko $1^1/_2$ milijuna tona. U novije se doba dobiva i željezo električnim putem.

B. Kemijski čisto željezo.

Kemijski čisto željezo dobit ćemo kao crno siv prašak, ako praškasti željezni oksid reduciramo s vodikom:

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2 = \boldsymbol{Fe_2} + 3\,H_2O.$$

Taj će se prašak zbog oksidacije sam od sebe zažariti na zraku, ako redukcija nije izvršena kod visoke temperature. Željezni se oksid može reducirati i pomoću aluminija (Goldschmidt).

Pokus: U staklenu cijev, koja je u sredini ispupčena u kuglu, metnemo čistoga željeznog oksida; cijev grijemo, te vodimo kroz nju vodik. Metalno željezo sipamo na bugačicu, koja leži na peharu. Željezo će se oksidirati, užariti, papir zapaliti, a u pehar pada feroferioksid.

Kompaktno je (suvislo) željezo gotovo poput srebra bijela, sjajna, a žilava kovina (sp. tež. = 7·8). Na bijelom se usijanju mogu dva komada svariti u jedan. Tali se tek kod 1600° C, a kipi kod 2450° C. Kada je usijano, upija i propušta plinove (porozno je).

Kemijski čisto željezo postaje magnetično, kad god dospije u magnetično polje (magneta ili inducirane električne struje); makne li se iz toga polja, gubi magnetizam. Suvisli se komadi čistoga željeza ne promijene na suhom zraku kod obične temperature, na vlažnom se zraku preobuku rđom (ferihidroksid). Stoga se željezni predmeti pokriju grafitom, cinkom ili kalajem, zamoče u katran ili namažu uljima, koja se lako suše i minijem (firnis). Najbolje se čuva željezo, kada je preobučeno okujinom (Fe_3O_4).

Željezo djeluje na vodu kod obične temperature samo onda, kad ima u njoj zraka, (O i CO_2); tada postaje ferihidroksid. Usijano željezo rastvara vodene pare uz tvorbu feroferioksida:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Željezo se rastapa u gustoj i razblaženoj solnoj i sumpornoj kiselini; u dušičnoj kiselini samo kad je razblažena.

Željezo tvori dva niza spojeva. U ferospojevima pojavljuje se željezo kao dvovalentan elemenat, u ferispojevima je atom željeza trovalentan.

Ferospojevi.

Ferooksid, FeO ili **željezni oksidul** proizvodi se redukcijom ferioksida u struji ugljičnoga mono- i dioksida ili vodika:

$$Fe_2O_3 + CO = 2\,\boldsymbol{FeO} + CO_2.$$

To je crn prah, koji se svježe pripravljen zapali na zraku. Rastapa se u kiselinama u ferosoli, a staklo oboji zeleno.

Ferohidroksid, $Fe(OH)_2$ ili **željezni hidroksidul** dobiva se kao bijel amorfan talog, ako se dodaje svježoj rastopini ferosoli rastopina KOH ili $NaOH$, a da zrak ne može pristupiti. U suhom je stanju svijetlo zelen prah. Utjecajem zraka taj se talog brzo oksidira, stoga prvo pozeleni, onda posivi, pa posmeđi, jer se pretvori u ferihidroksid.

Ferohidroksid je dosta jaka baza.

Ferosulfid, FeS ili **željezni monosulfid** pravi se obično taljenjem sumpora (2 dijela) i željeza (3 dijela). Zažarena željezna ploča može se probušiti sa šipkom od sumpora. Taloženjem ferorastopine s amonijskim hidrosulfidom dobiva se crni talog od FeS. Taljenjem dobiveni FeS tvrda je smeđa sjajna tvar, koja s kiselinama razvija sumporni vodik. U kemijskim laboratorijima služi za razvijanje H_2S.

Željezni bisulfid, FeS_2 nalazi se u prirodi kao pirit (teser.) i kao markazit (romb.); on je dimorfan. U prirodi postaje djelovanjem organskih supstancija, koje se nalaze u rastvorbi, na rastopinu ferosulfata:

$$2\,FeSO_4 + C_2 + 3\,H_2 = \boldsymbol{FeS_2} + 3\,H_2O + CO_2 + FeCO_3.$$

Žarenjem bez pristupa zraka ispušta sumpor:

$$3\,FeS_2 = Fe_3S_4 + S_2,$$

prži li se, prelazi poglavito u ferosulfat. Isto biva na vlažnom zraku.

Sitan pirit (u ugljenu) oksidira se na vlažnom zraku tako energično, da se ugljen ugrije, a često i zapali.

Pirit se upotrebljava za proizvođenje sumpora, zelene galice i češke sumporne kiseline.

Ferosulfat, $FeSO_4$ dobiva se rastapanjem željeza (ili FeS) u razblaženoj sumpornoj kiselini. Iz rastopine se ledi u lijepe modrikasto zelene monoklinske lece: $FeSO_4 + 7\,aq$, koji se zovu zelena galica ili željezni vitriol[1]).

Uvelike se $FeSO_4$ proizvodi iz pirita, koji se (sirov ili žaren) na uzduhu polagano oksidira, ako je mokar. Vodenoj rastopini, koja je dobivena izluživanjem, dodaje se nešto željezne pilotine, da se istodobno postala sumporna kiselina pretvori u sulfat, zatim se rastopina koncentrira i prepušta kristalizaciji.

Kao nuzgredni proizvod dobiva se $FeSO_4$ kod fabrikacije stipse i kod odlučivanja bakra iz cementnih voda pomoću željeza:

$$CuSO_4 + Fe = \boldsymbol{FeSO_4} + Cu.$$

Zelena galica gubi na suhom zraku veći dio lečane vode i raspada se na bijeli prah. Iznad 300° C gubi svu kristalnu vodu. U vodi se ona topi (u 100 dijelova vode topi se kod 15° C 70 dijela $FeSO_4$), zelena rastopina brzo posmeđi zbog oksidacije:

$$2\,FeSO_4 + H_2O + O = Fe_2(OH)_2(SO_4)_2 \text{ (bazični sulfat).}$$

Brže se vrši oksidacija ferosulfata na ferisulfat pomoću oksidacionih sredstava (HNO_3 i t. d.). Da ne postane bazična sol, dodaje se još sumporne kiseline.

Zelena je galica najvažniji ferospoj, upotrebljava se kao desinfekciono sredstvo, za bojadisanje, u kožarstvu, vinogradarstvu, za fabrikaciju tinte i češke sumporne kiseline.

Dvostruka sô ferosulfata s amonijskim sulfatom $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6\,aq$ zove se Mohrova sô i upotrebljava se u analitičkoj kemiji i fotografiji.

Feroklorid, $FeCl_2$ dobivamo suhim putem, ako na zažareno željezo vodimo HCl, a mokrim putem, ako željezo rastopimo u solnoj kiselini. Iz rastopine lede se zeleni leci $FeCl_2 + 4\,aq$, koji se upotrebljavaju za pisanje katuna.

Ferokarbonat, $FeCO_3$ nalazi se u prirodi kao ruda ociljevac (siderit) ponajviše u romboedrijskim sivo žućkastim lecima, koji su izomorfni kalcijskom, magnezijskom i cinčanom karbonatu.

Umjetnim se načinom proizvodi taloženjem rastopine ferosoli sa sodom (Na_2CO_3) kao bijeli u vodi netopiv amorfan talog, koji na zraku brzo zeleni i posmeđi, jer se lako oksidira.

U vodi, u kojoj ima ugljične kiseline, rastapa se ferokarbonat, jer prelazi u ferohidrokarbonat[2]):

$$FeCO_3 + H_2O + CO_2 = Fe(HCO_3)_2.$$

[1]) Sumporna se kiselina zbog toga zvala vitriolno ulje.

[2]) Ili ferobikarbonat.

U tako zvanim željeznim rudnim vodama ima ferohidrokarbonata (Rogatac).

Te se rastopine brzo raspadaju na zraku uz tvorbu $Fe(OH)_2$, koji se oksidira na ferihidrat. (Tako postanu u prirodi gnjedače.)

Ferispojevi.

Ferioksid, Fe_2O_3 ili željezni oksid nalazi se u prirodi kao crvena željezna rudača (hematit). Dobiva se kao crveno smeđ prah žarenjem ferihidroksida ili nitrata, a kao sporedan proizvod kod fabrikacije češke sumporne kiseline. Rastapa se u kiselinama veoma lagano. Staklo oboji žuto smeđe do crvenkasto smeđe.

Ferioksid upotrebljava se pod imenom engleskoga crvenila kao boja i za laštenje kovinskih predmeta. Ferioksid daje s kovinskim oksidima ferite.

Takav je ferit:

Feroferioksid, Fe_3O_4, koji se nalazi u prirodi kao ruda magnetovac, a postaje, ako željezo sagori ili kad se vodi vodena para na usijano željezo. Ocvrčina, što otpada, kad se željezo kuje, jest Fe_3O_4.

Feroferioksid veoma je magnetičan, u kiselinama se teško topi.

Ferihidroksid, $Fe(OH)_3$ ili **željezni hidroksid** naprosto, odvoji se kao voluminozan, crveno smeđ u kiselinama lako topiv talog, ako rastopini koje ferisoli dodajemo amonijaka, lužine ili alkalikarbonata. (U potonjem slučaju postaje namjesto ferikarbonata slobodna baza, a ugljična se kiselina razvija.)

Ferihidroksid je slaba baza, već se u vodi lako anhidrira. Žarenjem prelazi u ferioksid.

Upotrebljava se u medicini rastopljen u šećeru i kao ustuk protiv arsena.

Ferisoli postaju oksidacijom ferosoli, na pr.:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Feriklorid, $FeCl_3$ postaje, kad se žari željezo u struji klora; ledi se u smeđim listićima, koji se zelenkasto prelijevaju kovnim sjajem. Oni sublimiraju i tvore pare, koje imaju gustoću, što odgovara molekularnoj formuli $FeCl_3$.

Na zraku se $FeCl_3$ razmoči i prelazi u uljastu tamno smeđu tekućinu, u vodi se vrlo lako topi, rastopina reagira kiselo, a topi se i u alkoholu i u etiru. Određivanje molekularne težine u etirnoj rastopini dovodi također do formule $FeCl_3$. Iz koncentrirane rastopine feriklorida kristaliziraju nejasni žuti leci $FeCl_3 + 6\,aq$, koji se obično nalaze u trgovini.

Iz toga se spoja ne može grijanjem ukloniti voda, a da se $FeCl_3$ ne rastvara. Prvo postaju bazični kloridi, a onda oksid.

S alkalikloridima stvara $FeCl_3$ dvostruke soli.

Feriklorid se upotrebljava za liječenje (zaustavlja krv) i u bojadisarstvu.

Ferisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$ dobiva se oksidiranjem rastopine ferosulfata, (kojoj smo dodali sumporne kiseline) s dušičnom kiselinom ili rastapanjem $Fe(OH)_3$ ili Fe_2O_3 u sumpornoj kiselini.

Ferisulfat gradi sa sulfatima alkalija željeznu stipsu:

$$FeNH_4(SO_4)_2 + 12\,H_2O\ [Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 24\,aq],$$

koja se ledi u blijedo ljubičaste osmerce.

Za prepoznavanje željeznih spojeva služi vladanje njihovo naprama alkalijama i naprama fero- i fericijankaliju.

Ferosoli davaju s fericijankalijem, a ferisoli davaju s ferocijankalijem talog tamno modre boje.

Ferospojevi mogu se prepoznati po svome reduktivnom, a ferispojevi po oksidacionom djelovanju.

Biserku od borača bojadišu samo veće količine željeznih spojeva u reduktivnom plamenu zeleno, u oksidacionom plamenu oboji se biserka žuto, a kad se ohladi iščezava boja.

Nikalj, Ni = 58·6.

Kovine nikalj, kobalt i željezo nalaze se u meteornom željezu. Kinezi pravili su prije nego što je nikalj u Evropi bio poznat slitinu pakfong. Poput bakra crveni nikelin *NiAs* nalazi se u češkosaskom rudogorju. Najveća množina niklja vadi se iz garnierita, koji se nalazi u velikim množinama u Novoj Kaledoniji. To je nikaljni magnezijski hidrosilikat. Nikaljni spojevi su pratioci kobaltnih rudača, pa se stoga i ostaci od dobivanja kobalta i smalte upotrebljavaju za proizvodnju niklja.

Nikalj se vadi iz svojih rudača na različit način. Garnierit na pr. smrvi se i pomiješa s piritom, a od te se smjese formiraju crepovi, koji se s koksima tale u oknastim pećima. Uz velike množine drozge dobiva se nikaljni sirovi kamen, koji u glavnom sastoji od *Ni*, *Fe* i *S*, pa se dalje s njim postupa onako, kako sa sulfidičnom bakarnom rudačom u svrhe dobivanja bakra. Nikalj otpušta sumpor teže nego li željezo, pa se stoga sirovi nikaljni kamen stuče u prah, prži do izvjesne granice a onda tali s pijeskom. Tako se željezo odvoji kao silikatna zgura a napokon zaostaje nikaljni fini kamen, koji sastoji gotovo od samoga *NiS*. Na prašak samliveni fini kamen oštro se isprži, da prelazi u *NiO*. Ovaj se gnjete s redukcionim sredstvima (brašnom) u kocke od 1 cm^3, koje se izmjenice s praškom od drvenoga ugljena naslažu u grafitne lonce, pa se u njima užare do bijeloga usijanja. Kocke metalnoga niklja sadrže oko 2% C i nešto apsorbiranoga kisika, daju se taliti i lijevati, ali se ne mogu mehaničkim putem obraditi (kovati, valjati). Stoga se primiješa nikaljnom oksidulu osim brašna još 2 do 3% suroga kamena, pa se dobiva nikalj bez ugljika, ali

sa 2% mangana. Kod pretaljivanja otimlje *Mn* niklju sav apsorbirani kisik. Manganoksidi isplivaju na površinu i primiješaju se drozgi. Takav je nikalj žilav.

Elektrolitičnim se putem dobiva kemijski čisti nikalj.

Nikalj se proizvodi naveliko od g. 1824. Uvedenjem nikaljnoga novca i posuđa, te poniklanja željeznih predmeta a po gotovu proizvodnjom nikaljnoga čelika i drugih slitina, razvila se industrija niklja tako brzo, da se g. 1907. produciralo 14.000 tona niklja.

Nikalj je gotovo bijel kao srebro; boja nešto naginje na žućkasto. Veoma je tvrda i čvrsta kovina, koja se može kovati, svariti, laštiti i rastanjiti na lim i žicu. Može se magnetizirati, ali je slabiji magnet od željeza. U dušičnoj se kiselini topi lako, u sumpornoj i solnoj kiselini teško; nešto se malo topi u octenoj kiselini. Na običnoj temperaturi mijenja se vanredno polagano, usijan se oksidira; tali se teško.

Od niklja se izrađuje sitni novac, razno posuđe i predmeti raskoša. Njim se pokrivaju drugi predmeti, osobito željezni. Važne su legure niklja sa željezom (nikaljni čelik), bakrom i cinkom. Novo srebro ili argentan je slitina od niklja, bakra i cinka.

Spojevi niklja.

Nikalj gradi kano i željezo dva niza spojeva. Najpoznatiji su oni, koji odgovaraju ferospojevima, u kojima je dakle *Ni* dvovalentan.

Rastopimo li nikalj u razblaženoj sumpornoj kiselini, prelazit će u:

Nikaljni sulfat, $NiSO_4$. Iz zelene rastopine lede se leci $NiSO_4 + 7\,aq$, koji su izomorfni magnezijskome i cinčanom pa i ferosulfatu. Nikaljni sulfat tvori sa sulfatima alkalija svijetlo zelene dvostruke soli, od kojih se nikaljamonijski sulfat $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6aq$ upotrebljava za galvansko poniklanje.

Nikaljni hidroksidul, $Ni(OH)_2$. Iz rastopine nikaljnoga sulfata odvajaju hidroksidi alkalija $Ni(OH)_2$ kao svijetlo modrikasto zeleni talog, koji se u amonijaku topi modrom bojom, a kada se rastopina kuha, opet se sliježe zeleni talog. Žarenjem prelazi u sivo zeleni amorfni nikaljni oksidul, *NiO*.

Nikaljni oksid, Ni_2O_3 dobiva se grijanjem nikaljnoga nitrata, sve dok ne pocrni. Sa solnom kiselinom razvija klor (vlada se kao superoksid).

Nikaljni sulfid, *NiS*. Iz kiselih rastopina ne taloži sumporni vodik nikaljni sulfid. S amonijskim sulfidom pada crni talog, koji se u svježem stanju djelimice rastapa u višku reagensa.

Talog *NiS* ne topi se u razblaženim kiselinama.

Analitički dokaz niklja. Amonijski sulfid daje s topivim nikaljnim solima crn talog od *NiS*, koji se rastapa u višku reagensa, a ne topi se u razblaženim kiselinama. Hidroksidi alkalija slažu zelen talog

od $Ni(OH)_2$, koji se u amonijaku rastapa modrom bojom. Karbonati alkalija daju zelen talog od bazičnoga nikaljnog karbonata.

Nikaljni spojevi bojadišu biserku od borača ili biserku od fosforne soli smeđe crveno.

Kobalt, Co = 58·77.

Kobalt se nalazi u meteornom željezu, inače samo u rudačama, obično uz nikalj, a spojen s arsenom i sumporom. Najčešće kobaltne rudače jesu smaltin, $CoAs_2$ i kobaltin $CoAsS$.

Čisti se kobalt proizvodi žarenjem kobaltnoga oksalata ili elektrolizom.

Iz rudača se vade obično kobalt i nikalj zajedno. Rudače se prvo prže, kod čega se ukloni sumpor kao SO_2, a arsen kao As_2O_3. Iz prženih se rudača iscrpu kovine sumpornom kiselinom. Dobiveni se sulfati kalciniraju. Kod toga će se neki sulfati pretvoriti u okside, kobaltni i nikaljni sulfat ostat će nepromijenjeni. Oni se iscrpu vodom i talože natrijskim karbonatom. Karbonati se rastope u solnoj kiselini, a rastopini se dodaje klornoga vapna; zbog toga će se izlučiti kobaltni hidroksid, koji se žarenjem pretvori u Co_3O_4.

Umijesi li se Co_3O_4 s brašnom u tijesto, izreže li se tijesto u kocke, osuši i žari u taljici s ugljenom, dobit će se kocke kobalta.

Kobalt je sjajna crvenkasto bijela magnetična kovina, koja se može kovati, rastanjiti i laštiti. Kod obične se temperature ne mijenja na uzduhu ni onda, ako je vlažan. Tali se teže od željeza. U dušičnoj se kiselini rastapa lako, u solnoj i sumpornoj kiselini sporo. Sama se kovina ne upotrebljava u tehnici.

Osim oksida Co_3O_4 poznati su kobalto-oksid CoO i kobalti-oksid Co_2O_3. Soli se pretežno odvode od dvovalentnoga kobalta.

Spojevi kobalta.

Kobaltosoli su modre boje, ako ne sadrže lečane vode, a kobaltosoli s lečanom vodom crvene su boje, kao i njihove rastopine.

Kobaltoklorid, $CoCl_2 \cdot 6\,aq$ proizvodi se rastapanjem kobalta ili njegovih oksida u solnoj kiselini. Crveni monoklinski leci postaju modri, kada gube lečanu vodu. (Simpatetsko mastilo.)

Kobaltonitrat, $Co(NO_3)_2$ dobiva se rastapanjem kobalta i njegovih oksida u dušičnoj kiselini. Ledi se u tamno crvene higroskopne prizme sa 6 mol. lečane vode. Služi kao reagens u analitičkoj kemiji.

Kobaltohidroksid, $Co(OH)_2$. Kalijska lužina odvaja iz rastopine kobaltnih soli ružičast talog od $Co(OH)_2$, koji na zraku naskoro posmeđi.

Kobaltni se hidroksid topi u amonijaku i daje smeđastu rastopinu. Usto se tvore komplicirano sastavljeni kobaltamonijačni spojevi.

Žari li se $Co(OH)_2$ u struji vodika, prelazit će hidroksid u kobaltooksid, CoO. To je svijetlo smeđ prah, koji prelazi u Co_3O_4, kada se žari na uzduhu.

Kobaltihidroksid, $Co(OH)_3$ odvoji se kao smeđe crn talog, ako rastopini koje kobaltosoli dodajemo klornoga vapna.

Kod niske temperature tvori ovaj oksid kobaltisoli, koje su veoma nepostojane i koje prelaze kod više temperature uz razvijanje kisika u kobaltosoli.

Kobaltsilikat. Egipćani su već bojadisali staklo modrim kobaltnim rudačama.

Modra boja, što se prodaje pod imenom **smalta** je kobaltkalijski silikat, koji se proizvodi taljenjem pržene rudače s pepeljikom i bjelutkom. Talina se ulije u vodu i satare na prah.

Namjesto te boje upotrebljavaju sada ultramarin.

Tenardovo je **modrilo** kobaltni aluminat. Dobiva se tako, da se rastopina aluminijskoga sulfata pomiješa s kobaltnitratom, sa sodom taloži i talog žari.

Analitički dokaz kobalta. Soli kobalta daju s amonijskim sulfidom crn talog od CoS, koji se ne topi u razblaženim kiselinama. Hidroksidi alkalija slažu sa solima kobalta modar talog od kobaltohidroksida.

Kalijski nitrit stvara žut talog od kalijskoga kobaltinitrita, ako smo tekućini dodali octene kiseline.

Spojevi kobalta bojadišu biserku od borača ili biserku od fosforne soli lijepo modro.

Pregled kovina grupe željeza.

Značajno je, da su atomne težine željeza, niklja i kobalta međusobno gotovo jednake, da su sve tri kovine i inače veoma slične, da su magnetične, teško taljive, da se dadu kovati i svariti (izuzevši kobalt).

U spojevima su ti elementi dvo- i trovalentni. Kod željeza su stalniji spojevi trovalentnoga niza, a kod kobalta i niklja spojevi dvovalentnoga niza.

Elementi skupine platine.

Platina, Pt = 195·2.

Platina se nalazi u prirodi uvijek samorodna, ali nikada sama, nego legirana sa sličnim kovinama (iridijom, osmijem, paladijem, rodijem i rutenijem) u t. zv. platininoj rudači.

Prve vijesti o platini donio je u Evropu španjolski matematik Antonio d' Ulloa oko polovice 18. vijeka iz Nove Granade, gdje su je dobili prigodom ispiranja zlata iz pijeska rijeke Pinto i držali za neku vrstu srebra. G. 1832. nađena je platina u ruskoj guberniji Perm. Osim toga ima platine na otoku Borneu i u Australiji.

Dobivanje kemijski čiste platine zamršen je posao, koji se u glavnom vrši ovako:

Platinina se rudača prvo prelije razblaženom zlatotopkom, tim se rastapa poglavito zlato. Zatim se dodaje koncentrirana zlatotopka, u kojoj se topi platina, paladij, iridij i male množine ostalih članova grupe, a zaostaje osmijiridij. Kuha li se rastopina sa KOH, to prelazi teško topivi $IrCl_4$ u lako topivi $IrCl_3$, a sada se može pomoću NH_4Cl taložiti platina kao $(NH_4)_2PtCl_6$, koji u žari ostavlja spužvastu platinu. Spužvasta se platina prvo stali, a onda se od nje izrađuje lim, žica i razni predmeti. Iz sirove se platine proizvodi čista platina.

Platina je sjajna vrlo kovka i duktilna, ali dosta čvrsta kovina, sivkasto bijele boje, visoke spec. težine ($g = 21{\cdot}5$) i visokoga tališta (1775^0). Veće se množine platine tale u plamenu praskavca ili u električnim pećima.

Platina se ne mijenja na uzduhu i ne spaja se nikako neposredno s kisikom, ali staljena platina apsorbira kisik, a kad se ohladi, onda ga opet otpušta (prši).

U sitno razdijeljenom stanju kao spužvasta i sitna crna platina može ona zgusnuti na svojoj površini plinove.

Na tom se svojstvu osniva na pr. pojav zapaljenja rasvjetnoga plina i vodika, kada struje na spužvastu platinu i oksidacija alkohola na octenu kiselinu.

Zbog visokoga tališta i zbog otpora protiv utjecanja kemijskih agencija upotrebljava se platina ponajviše u kemiji i kemijskoj industriji za proizvođenje različitoga posuđa. Od nje se prave kotlovi, zdjelice, taljike, retorte, žlice, lopatice, cijevi, žica i lim. U posudama od platine ne smiju se grijati kovine ni oksidi, koji se lako reduciraju, jer bi se tvorile taljive slitine. Staljene alkalije i salitra također djeluju na platinu, pa i ugrijane tekućine, koje sadrže klora. Slitina od platine sa 10% iridija služi za proizvođenje normalnih mjera i uteza.

God. 1905. vadilo se u guvernementu Perm (Ural) 5240 *kg* platine (90% čitave platine dolazi iz Urala). Godine 1911. bila je cijena platine oko 6500 K po *kg*.

Spojevi platine.

Platina tvori dva niza spojeva. U platinospojevima je atom platine dvovalentan, u platinispojevima je platina četverovalentna.

Najvažniji između tih spojeva je:

Platiniklorovodična kiselina, H_2PtCl_6, koja se u običnom životu zove naprosto *platinklorid*. Dobiva se rastapanjem platine u vrućoj zlatotopki i

isparivanjem rastopine. Ona tvori crvene higroskopne kristale $H_2PtCl_6 + 6\,aq$. Zamjenom vodika platiniklorovodične kiseline s kovinama postaju klorplatinati.

Kalijski i amonijski klorplatinat teško se tope (osobito u alkoholu) i služe u analitičkoj kemiji. Amonijski klorplatinat ostavlja, kad se žari, spužvastu platinu.

Nadalje su od važnosti neki spojevi platine s cijanom (organski spojevi).

Uz platinu spadaju u tu grupu još 5 kovina.

Kovina **osmij** služi sada za proizvođenje niti električnih žarnica.

Žari li se prašak od osmija na uzduhu, prelazit će u OsO_4.

Osmijski tetroksid služi u mikroskopiji za bojadisanje životinjskih preparata. Organske tvari izlučuju crni osmij.

Iridij zaostaje, ako se osmij-iridij žari u struji kisika, jer se osmij pretvori u hlapivi tetroksid. Legira se s platinom, da postane otpornija.

Najvažnije je svojstvo **paladija,** da kod obične temperature apsorbira velike množine vodika. Zažareni lim od paladija apsorbira 370 puta veći volumen vodika. Kod toga ne mijenja izvanje lice. Ugrijan u vakuumu otpušta opet vodik.

Kazalo.

A.

Acetilen 61
acidimetrija 147
aerogen 71
afiniranje 204
afinitet 1
ahat 118
akromatične leće 172
aktinij 179
alabaster 166
alem 56
alfenide 159
Alikante 136
alizarin 148
alkalimetrija 147
alkalne kovine 128, 146
alkalne zemlje 176
alkemisti 2
alotropija 31
alpaka 195
alumen 184
aluminati 181, 183
aluminij 180
aluminijski hidrosilikat 185
aluminijski klorid 183
— oksid 182
— silikat 185
— sulfat 184
aluminit 180
alunit 180, 184
amalgamacija 198
amalgami 212
ametist 118
amfibol 161
amonijak 47
amonijak ijetki 49
amonij 149
amonijski bromid 151
— fluorid 151
— hidrokarbonat 152
— hidroksid 150
— hidrosulfid 150
— jodid 151
— karbonat 152
— klorid 150
— nitrat 152
— seskvikarbonat 152
— sulfat 151
— sulfid 150
amorfni ugljik 57
analitična tezulja 4
analiza 6
anglezit 222
anhidrid suporne kiseline 89
anhidridi dušične kiseline 29
anhidrit 161, 166
Anion 41
antimon 109
antimonska kiselina 111
antimonski pentaklorid 110
antimonski sulfid 111
— pentoksid 111
— triklorid 111
— sulfid 111
— vodik 109
antimonit 111
antracit 60
apatit 97
apsolutno vrelište 32
aragonit 167
argentan 195
argentin 109
argentum 198
argon 43, 47
arsen 105
arsena kiselina 107
arsenasta kiselina 107
arsenati 107
arseni bisulfid 106
arseni pentasulfid 106
arseni pentoksid 108
arseniti 106
arseni trioksid 106
arseni trisulfid 106
arseni vodik 105
arsin 105
astronomska kemija 177
atomi 12
atomne težine 13
atomni volumen 127
Auerove žarulje 69, 215
augit 161
auriklorid 205
auripigment 104, 108
— oksid 205
aurum 204
Avogadrovo pravilo 12
azoimid 47
azurit 193

B.

Bakar 192
bakarna pakovina 193
bakarni oksid 195
— oksidul 195
— sjajnik 193
bakterije 36
barij 174
barijski hidroksid 175
— karbonat 175
— klorid 175
— nitrat 175
— sulfat 175
— sulfid 175
barit 174, 175
barut 144
baze 19
benoid 71
beril 158
berilij 158
Bessemer 240
bijela galica 209
— magnezija 160
bikromati 227
birete 5
birsa 145
bizmut 112
bizmutski hidroksid 113
— nitrat 113
— oksid 113
— pentoksid 113
— triklorid 113
— trisulfid 113
Blankete 136
boksit 180, 183
bor 114
boracit 116
borač 116, 128, 135
borati 116
borna kiselina 115
borni trioksid 115
— vodik 115
borokalcit 116
Boyle-Mariotte 5
braunit 229
bremensko zelenilo 196
britania 109, 195
brizanca 144
brom 78
bromidi 79
bromni vodik 79
bronza 195
— aluminijska 195
— fosforna 195
— silicijska 195
Bunsenov plamenik 69
Bunsenovo pravilo 24

C.

Caklina 187
carbonium 56
carska vodica 76
celestin 173
cement 168
cementni čelik 239
centralno loženje 67
cer 215
cerit 215
ceroksid 215
cerusit 219, 222
cezij 146
cinabarit 211
cinak 206
cinčani blistavac 206
— hidroksid 208
— oksid 208
— sulfid 208
— klorid 209
— sulfat 209
cinčano bjelilo 208
cinkit 206, 208
cirkon 215
cirkonoksid 215
citrin 118
crepovi 190
crni bakar 193
crveni olovnjak 219

Č.

Čađa 58
čađavac 118
čelik 237
češka sumporna kiselina 94
čilenska salitra 128, 134

D.

Danielov plamenik 28
Davyova svjetiljka 69
desoksidacija 22
destilacija suha 59
destilirana voda 34
dijaliza 153
dijalizator 119
dijamant 56
dimorfizam 56
disanje 29
disocijacija elektrolitična 40
disocijacija termična 40
ditetraborna kiselina 40
djelovanje masa, zakon o 26
Döbereiner 25
dolomit 158, 161
drveni ugljen 59
Dulong-Petitov zakon 14
dušična kiselina 50
— crvena 51
dušičnata kiselina 55
dušik 43
dušični dioksid 54
— oksid 54
— oksidul 56
— pentoksid 53
— tetroksid 56
— trioksid 55
dvolomac 167
dvosoli 20

E.

Eau de Javelle 142
eksotermijske pojave 2
ekvivalentne težine 9
ekvivalentni elementi 9
elementi 6
eliksir života 2
elektrolit 38
elektroliza 38
elektrokemija 43
elektroni 178
emalja 178
emanacija 179
emulzije 121
emulzoidi 121
endoterm. pojave 2, 62
energija 1, 31
engleska sumporna kiselina 92, 94
epsomit 160
erbij 15
etilen 61
eudiometrija 44

F.

Fajanca 189
fenolftalein 148
feri hidroksid 247
— klorid 247
— oksid 247
— sulfat 248
fero hidroksid 245
— karbonat 246
— klorid 246
ferokrom 224

feromangan 229, 237
ferooksid 245
fero silicij 237
— spojevi 245
— sulfat 246
— sulfid 245
fizika 1
flogiston 3
fluor 72
fluorit 72, 161, 165
fluorni vodik 72
fluorovodična kiselina 72
formule kemijske 16
fosfor 97
fosforasta kiselina 102
fosforit 97, 161
fosforna kiselina
fosforna sol 152
fosforni pentaklorid 101
— pentoksid 102
— triklorid 101
— trioksid 101
— vodik 100
fotografija 202

G.

Gajziri 120
galenit 219, 222
galvanoplastika 194
galvanostegija 194
Gay Lussacovo pravilo 5
galica bijela 209
— modra 197
— zelena 246
galij 191
garnierit 248
gazometar 28, 71
gel 121
generator 67
generatorski plin 67
germanij 15
gips 166
glauberit 133
glauberova sol 128, 133
glazura 173
glina 185, 186
gline 180
glinena roba 186
gorenje 66
gorsko modrilo 198
Gospino staklo 166
grafit 57
grafitoid 57
Graham-Bunsenovo pravilo 24
granat 180
grenokit 209
grka sol 160
guignet zelenilo 226
gvožđe 233

H.

Halkopirit 193
Hauerit 293
Hausmanit 229
helij 179, 47
hematit 233
hemimorfit 206
hemoglobin 65
hepar sulfuris 131
hidrargilit 180, 182
hidrargirum 210
hidraulično vapno 163
— i mort 133
hidrogel 121
hidrazin 47
hidrogen 21, 24
hidrokarbonati 64
hidroksidi 37
hidroksilamin 47
hidroliza 104
hidrosol 121
hidrosulfati 95
hipokloriti 76

I.

Ijetki amonijak 49
ijetki natron 130
ilovača 185
indij 191
indijska salitra 140
indikator 148
ioni 39
ionij 179
ionizacija 38
iridij 253
iterbij 15
itrij 15
izgaranje 29
izomorfizam 14
izotonične rastopine 154

J.

Jednadžbe kemijske 16
jetrača 131, 142
jod 80
jodfosfonij 100
jodna kiselina 80
jodni vodik 81
jodovodična kiselina 81

K.

Kadmij 209
kadmijski hidroksid 210
kadmijski jodid 210
— klorid 210
— sulfat 210
— sulfid 210
kainit 143, 158
kalaj 216
kalajna kiselina 218
kalajna kompozicija 218
kalajna sol 217
kalcij 161
kalcijski fluorid 165
— fosfati 167
— hidrokarbonat 168
— hidroksid 162
— hipoklorid 165
— karbid 164
— karbonat 167
— klorid 165
— nitrat 167
— oksid 161
— silikat 169
— sulfat 166
kalcit 167
kalij 140
kalijska lužina 141
kalijski bikromat 227
— bromid 142
— flurid 142
— hidroksid 141
— hidrosulfat 141
— hidrosulfid 141
— hipoklorit 142
— jodid 142
— karbonat 145
— klorat 142
— klorid 142
— kromisulfat 226
— manganat 231
— permanganat 231
— sulfat 143
kalamina 206
kalomel 212
kalorija 24, 58, 68
kamena sol 128
kamenina 189
kamen mudraca 2
kameni ugljen 60
kanal zrake 179
kaolin 185, 186
karat 57
karbonati 63
karbonium 56
karbonilni spojevi 65
karborundum 119
karnalit 142, 158, 159
kaseljsko žutilo 222
kasiterit 216
katalizator 25
katodne zrake 178
kation 41
katran 71
kelp 136
kemija 1
kemijski potencijal 2
— spoj 7
keramika 186
kiselina 18
kisik 27
— aktivni 30
kizerit 158, 160
klor 73
klorasta kiselina 77
klorati 77
kloridi 76
kloriti 77
klorna kiselina 77
klorni dioksid 77
— hidrat 74
— monoksid 76
klorni vodik 75
klorno vapno 77, 165
klorovodična kiselina 76
kobalt 250
kobaltin 250
kobaltni ultramarin 251
— nitrat 250
kobalto-hidroksid 250
— klorid 250
— silikat 251
koksi 59
koloidalno srebro 200
— zlato 205
kocelj 134
koercibilni plinovi 33
koloidi 120
koncentracija tvari 26
kondenzacija plinova 32
kontaktni postupak 90
konvertiranje 144
korund 186
kositer 216
koštani ugljen 59
koštano brašno 167
kovine 122
Kovko željezo 237
kreč 162
kreda 168
kremen 118
kremena cjedina 120
kremenjača 120
kremeni škrilj 118
kremeno staklo 118
kremična fluorovodična kiselina 118
kremične kiseline 119
kremični dioksid 118
kremični karbid 119
kremik 116
kresivac 118
kriolit 72, 128, 180
kristaloidi 120
kritični pritisak 33
kritična temp. 33
— točka 33
kripton 47
krokoit 219
krom 224
kromati 227
kromi hidroksid 225
— oksid 225
— sulfat 226
kromit 224, 225
kromni klorid 226
— trioksid 226
kromno crvenilo 223
— žutilo 223
kromohidroksid 225
kromovac 224
kuhinjska sol 131
kupelacija 198
kupri hidroksid 196
— karbonati 197
— klorid 195, 197
— oksid 196
— sulfat 196
— sulfid 196
kuprit 193, 195
kuprosulfid 195
kvartacija 204

L.

Labaraque 133, 166
lakmus 18, 148
lantan 15
lapor 185
lazurit 185
legure 122, 212
lepidolit 128, 146
Leblancov postupak 136
limonit 233
lijevani čelik 242
Lipowitz kovina 113
ljekovite vode 36
litij 128
— fosfat 128
litijski karbonat 128
— klorid 128
— tinjac 128
lončarska roba 190
loženje 67
lug 131
lukšija 141
lupe 238

M.

Magnalij 159, 182
magnetovac 233
magnezij 158
magnezija alba 160
— crepovi 191
magnezijski bromid 160
— hidrokarbonat 160
— hidroksid 159
— karbonat 160
— klorid 159
— nitrid 159
— oksid 159
— silikat 161
majolika 190
malahit 193
mangan 229
mangan superoksid 230
— hidrat 231
mangani hidroksid 229
— oksid 230

manganovac 229
mangano-hidroksid 229
— karbonat 299
— klorid 232
— oksid 232
— sulfat 232
— sulfid 232
— bisulfid 233
manganski heptoksid 232
— tetraklorid 232
— trioksid 231
markazit 245
Martinov čelik 241
masikot 221
masno vapno 163
menzure 4
merkuri-jodid 214
— klorid 214
— nitrat 215
— oksid 213
— sulfat 214
— sulfid 213
merkuro-klorid 212
— nitrat 212
— oksid 212
mesing 195
metaborati 116
metafosforna kiselina 103
metali 122
metaloidi 21
metalurgija 123
metan 61
metiloranže 148
milovka 158, 161
mineralne vode 36
mineralno zelenilo 197
minij 221
mlječasti sumpor 83
mol 147
molekuli 12
molekulne težine 13
molibden 228
molibdati 228
monazit 215
monosilikati 120
mort 160
mramor 167
mrki ugljen 60
mršavo vapno 163
musivno zlato 218

N.

Natrij 128
natrijska lužina 130
natrijski borat 135
— bikarbonat 139
— bromid 133
— fosfat 134
— hidroksid 130
— hidrosulfat 133
— hidrosulfid 131
— hipoklorit 133
— hidrokarbonat 139
— karbonat 135
— klorid 131
— nitrat 134
— pirofosfat 134
— silikati 140
— sulfat 133
— sulfir 131
— superoksid 130
— tiosulfat 89, 134
negativni proces 202
nekovine 21
neon 47
nepovratni koloidi 121
Nesslerov reagens 214
nikalj 248
nikaljni hidroksidul 249
— oksid 249
— sulfat 249
— sulfid 249
nikelin 249
nitrogen 43
nitrospojevi 53
nitroza 92
nitrozilsumporna kiselina 92
normalne kiseline 149
— lužine 149
normalni volumen 5
novo srebro 145, 249

O.

Obrtljivi procesi 25
ociljevac 247
oksalna kiselina 65
oksidacija 29
oksidaciona sredstva 29
oksidi 29
oksigen 27
olivin 161
olovna gleda 221
olovne komore 93
olovni akumulator 223
— hidroksid 221
— karbonat 222
— kromat 223
— nitrat 222
— oksid 221
olovni sjajnik 219
— sulfid 222
olovno bjelilo 223
olovo 219
opal 118
opeka 190
ortoborati 116
ortoklas 180
ortokremična kiselina 120
ortofosforna kiselina 102
osmij 253
osmosa 153
osmotički pritisak 153
osnove 19
ozon 30

P.

Pakfong 195
paladij 253
patina 197
Patinsonovo bjelilo 222
pepeljika 145
pepeo 145
periodički sustav 125
perklorati 77
permanentni plinovi 33
permanentno bjelilo 175
pipete
pirit 245
pirofori 66
piroluzit 229
pitka voda 36
plamen 67
plastični sumpor 84
platina 251
— sitna 252
— spužvasta 252
platinina rudača 251
platiniklorovodična kiselina 252
plinska konstanta 155
plinski ugljen 58
plinsko loženje 67
plumbiti 221
pocaklina 173
počela 6
pojave fizičke 1
— kemijske 1
polisilikati 120
polisulfidi 84
polonij 179
polovična konstanta 179
poluks 146
polupropustljive membrane 154
porcelan 187
porcelanača 185
portland cement 163
potaša 145
potklorasta kiselina 76
potencijal kem. 2
povišenje vrelišta 156
povratni koloidi 121
pramaterija 177
praskavac 24
pravilo oktava 125
predmet 1
prirodna voda 35
prirodni sustav 125
proces kemijski 17
prozirac 118
pudlovani čelik 239
pudlovano željezo 239
puščani prah 144
puzzuolan 163

R.

Radij 178
radijski bromid 179
radioaktivitet 178
radioaktivni elementi 178
radiotor 179
rastopine 153
rasvjeta 68
rasvjetni plin 70
ravnoteža kemijska 25
razantna krivulja 144
razvijači 202
realgar 104, 108
redukcija 22, 24
reduktivna sredstva 22, 29
roman-cement 163
Roseova kovina 113
rubidij 146
rubin 182
rudne vode 36
rumenica 211
ružičnjak 118

S.

sačma 221
sadra 81, 161, 166
safir 182
salmijak 150
santorin 164
sasolin 114
Schönbein 30
selen 96
selenidi 96
serpentin 158, 161
sfalerit 206
siderit 206
silicij
silicijski fluorid 117
— vodik 117
silikofluoridi 118
silvin 140
simboli 14
sinteza 6
slankamen 73
slitina za lem 221
smalta 251
smaltin 250
smaragd 158
smirak 182
smitsonit 206
smjesa 7
sniženje smrzišta 157
soda 128, 135
solna kiselina 76
sol 121
soli 19
sol za prepariranje 218
Solvayev proces 138
spektar 176
spektralna analiza 176
spodij 59
spojne težine 9
srebro 198
srebrni bromid 202
— jodid 202
— klorid 201
— nitrat 201
— oksid 201
— sulfid 201
srebrni sjajnik 198
staklo 169
stanati 218
stano hidroksid 217
— klorid 217
— oksid 217
— sulfid 218
Stasfurtske smet soli 140
stehiometrija 8
stibin 109
stipsa 184
stiva 158, 161
stroncij 173
stroncijanit 173
sublimacija 80
sublimat 214
suha destilacija 59, 70
sulfati 95
sulfidi 84, 85, 86
sulfiti 88
sulfo baze 87
— kiseline 87
— soli 87
— stanati 219
sumpor 81
sumporasta kiselina 87
sumporna kiselina 90
sumporni dioksid 87
— monoklorid 87
— trioksid 89
— vodik 84
sumporovodična kiselina 85
superfosfat 167
surac 229
suspenzije 121
suspenzoidi 121
svijeće 68
szik só 136

Š.

Šamotirani crepovi 191
štamparska slova 221
šungit
švedske žigice 100

T.

Tahidrit 165
talac 161
talij 191
taljeni čelik 239
taljeno željezo 239

telur 96
temperatura zapaljenja 66
temperatura izgaranja 66
teorija atoma 12
terakote 190
tetraborna kiselina 116
težac 81, 175
tinjac 180
tinkal 114, 116
tioarseniti 108
tiosulfati 89
tiosumporna kiselina 89
Tomas-Gilchrist 241
tiskarsko crnilo 58
titrimetrija 147
Tomasova zgura 167, 241
tombak 195
toplina izgaranja 66
topovina 195
transmutacija 2
trass 163
treset 60
triade 125
tridimit 118
trifilin 128
trona 135
tuš 58
tutija 206
tutijevac 206
tvar 1
Tyndallov fenomen 121

U.

Ubjel 166
ugljični bisulfid 96
— dioksid 62
— oksid 65
ugljenisanje 59
ugljevlje 59
ugljik 56
uljani plin 71
ultramarin 185
ultramikroskop 121
umjetna rasvjeta 68
uran 178, 228
uranski smolinac 178, 228
urao 135
uzduh 44

V.

Valencija 15
vapnena voda 162
vapnenac 161
vapneni dušik 43
vapneno mlijeko 162
vapno 161
Varec 136
visoka peć 235
vitriolno ulje 90
voda 34
— lučavka 53
vodeni plin 71, 22
vodik 21
vodični superoksid 38
vodični supersulfid 87
volfram 228

Z.

Zaštitni koloidi 121
zjalo 235
zlatna sô 205
zlatni klorid 205
— sulfid 205
zlatni sumpor 112
zlato 203
zlatotopka 76
zrak 44
zvonovina 195

Ž.

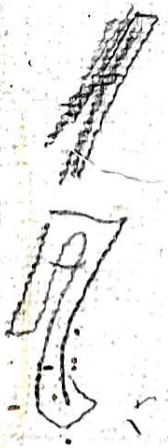
Žarulje Auerove 69, 215
žarulje Volframske 228
žarulje osmijske 253
žbuka 163
željezo 233
— kovko 237
— tehničko 233
— telurno 233
— meteorno 233
— sirovo 234
— bijelo 237
— sivo 237
— taljeno 239
— svareno 237
— zrcalno 237
željezni bisulfid 245
— oksidul 245
— vitriol 24 6
žežena magnezija 159
žigice 99
živa 210
živina rogovača 213
— oksid 213
živo vapno 161
žuta mjed 195

Upotrebljena literatura.

1. Arendt Doermer, dr.: Anorganische Chemie in Grundzügen Hamburg 1904.
2. Svante Arrhenius: Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig 1901.
3. Bräuer: Lehrbuch des anorganischen Chemie. Stuttgart 1905.
4. Dammer O., dr.: Chemische Technologie der Neuzeit.
5. Domac I., dr. Anorganska kemija. Zagreb 1901.
6. Erdmann H., dr.: Lehrbuch d. anorg. Chemie. Braunschweig 1910.
7. Hemmelmayr Franz von, dr.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Wien 1910.
8. Hollemann A. F., dr.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Leipzig 1911.
9. Krafft F., dr.: Kurzes Lehrbuch der Chemie. 1904.
10. Oppelt R., dr.: Lehrbuch der anorg. Chemie und chem. Technologie. Wien 1910.
11. Ostwald W.: Einführung in die Chemie. Stuttgart 1910.
12. „ „ Grundriss der allgemeinen Chemie. Leipzig 1909.
13. Rüdorff-Böttger, dr.: Grundriss der Chemie. Berlin 1909.
14. Станојевић А.: Наша хемијска номенклатура. Београд 1908.

Ispravci.

Strana:	redak:	namjesto:	metni:
6.	15. odozgo	Ugrijemo li i t. d.	Zapalimo li (na pr. šibicom)
24.	15. odozdo	svjetli.	svijetli.
26.	7. odozgo	razvijaju	razvijaju,
30.	17. „	nevidljivim	tihim
31.	2. „	premjesti: (Pokusi) u redak 8.	
38.	10. „	premjesti: (Perhidrol) u redak 20.	
43.	6. odozdo	ispusti: ili točnije kalcljski cijanamid,	
43.	3. „	kalcijski cijanamid	vapneni dušik
49.	12. odozgo	ispusti: i natrija.	
65.	11. „	umetni: iza željeza), — u svim generatorima	
69.	1. odozdo	aze	laze
73.	12. odozgo	rastopi	topi
97.	7. odozdo	s ugljenim	s ugljenom
102.	17. odozgo	kiseline, do vrelišta	kiseline do vrelišta
110.	1. „	polazi	prolazi
110.	4. odozdo	$Sb_2(SO_{43}$	$Sb_2(SO_4)_3$
116.	22. odozgo	stvari	tvari
117.	21. „	fiuorom	fluorom
120.	8. odozdo	mogu	mogu,
126.	10. odozgo	P	Pt
135.	6. „	12 aq	10 aq
136.	11. odozdo	jo	je
141.	2. odozgo	(COK)	$C_6(OK)_6$
148.	1. odozdo	[1])	[2])
149.	24. „	iza s vodom	, H_2O
161.	1. „	$(Mg\ Fc)$	$(Mg, Fe)_2$
169.	2. odozdo	ispusti i prozirni.	
170.	2. odozgo	$K_2(Na_2)O \cdot SiO_2$	$K_2(Na_2)O \cdot 3\,SiO_2$
193.	20. „	CuS	Cu_2S
194.	11. „	premjesti iza 13. retka.	
195.	10. odozdo	kupriklorid	kuproklorid
205.	8. odozgo	$AuCl$	$AuCl_3$
234.	1. i 2. odozdo	premjesti na str. 235.	

$SO_2 + O$

SO_3